CONTRACT REPORT NUMBER 59233-01-ST
CONTRACTOR: University of Quebec
REQUISITION NUMBER 23440-59233

CONTRAT MAS 37ST-23440-5-9233

CONVERSTION DU MÉTHANE PAR UTILISATION D'UNE CATHODE CREUSE

PAUL MEUBUS, PROFESSEUR
SCIENCES APPLIQUÉES
UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À CHICOUTIMI

RAPPORT FINAL PRÉSENTÉ À
MONSIEUR GILLES JEAN, DÉLÉGUÉ SCIENTIFIQUE,
ÉNERGIE, MINES ET RESSOURCES
CANADA

99 pp

AVRIL 1988

MICROMEDIA

TABLE DES MATIÈRES

	Page
Liste des Tableaux	i
Liste des Figures.....	ii
1. Résumé.....	1
2. Introduction.....	3
2.1 Optimisation des variables.....	4
2.2 Variation de la thermoémissivité.....	4
2.3 Variation de la surface d'émission cathodique...	5
2.4 Diagnostic spectroscopique de la cathode.....	5
3. Appareillage et mode opératoire.....	6
4. Théorie.....	7
4.1 Phase gazeuse homogène.....	7
4.2 Diagnostic spectroscopique de la cathode creuse.	10
4.3 Influence du métal constituant la cathode creuse	15
4.3.1 Température de la cathode.....	16
4.3.2 Fonction de travail de la cathode de composition 81% W et 19% Pt.....	16
5. Résultats et discussions.....	18
5.1 Influence des variables: nature du gaz diluant, puissance électrique, distance interélectrodes et E/p.....	18
5.1.1 Nature des gaz diluants: argon et hélium.....	18
5.1.2 Puissance électrique, distance interélectrodes et E/p.....	20
5.1.2.1 Mélange argon-méthane.....	20
5.1.2.2 Mélange hélium-méthane.....	23

5.2 Influence de la vitesse d'écoulement des gaz.... 25

5.3 Phases gazeuses. Analyse..... 27

5.3.1 Composition de l'effluent en fonction de E/p..... 27

5.3.1.1 Gaz diluant: Hélium..... 27

5.3.1.2 Gaz diluant: Argon..... 28

5.3.2 Effet de la vitesse d'écoulement des gaz dans la cathode..... 29

5.4 Thermoémissivité..... 30

5.4.1 Variation de la surface émissive..... 30

5.4.2 Influence du métal constituant la cathode..... 33

5.4.2.1 Tantale..... 33

5.4.2.2 Solution solide tungstène platine à 19% de platine..... 34

5.5 Phases gazeuses. Analyse..... 37

5.5.1 Cathode creuse en tantale..... 37

5.5.2 Cathode creuse en W-Pt..... 38

5.5.3 Cathode annulaire en tungstène..... 38

5.6 Diagnostic spectroscopique de la cathode creuse. 39

6. Analyse du polymère. Spectrométrie infrarouge..... 41

7. Production de 1 g de produit..... 42

8. Conclusions..... 43

9. Recommandations..... 44

9.1 Extension des objectifs..... 44

9.1.1 Modification de l'alimentation de la cathode creuse..... 44

9.1.2 Exposition directe d'hydrocarbures paraffiniques aux produits de réaction de la cathode creuse..... 45

9.1.3 Effets radicalaires et photochimiques. Différentiation..... 45

10. Remerciements..... 46

11. Bibliographie..... 47

LISTE DES TABLEAUX

1. Liste des essais 1 à 19

2. Idem 20 à 42

3. Idem 43 à 65

4. Idem 66 à 88

5. Idem 89 à 111

6. Idem 112 à 124

7. Analyse par spectre infrarouge du polymère généré par décomposition de CH_4 en cathode creuse.
Cathodes en tungstène et en tantale.

8. Idem.
Cathodes en tantale, en solution solide tungstène-platine, annulaires en tungstène.

9. Idem.
Cathodes annulaires en tungstène, axiales ordinaires en tungstène.

10. Analyse spectroscopique moléculaire d'une cathode creuse pour une décharge dans un mélange argon + CH_4.

FIGURES

1. Vue extérieure de l'appareillage.

2. Réacteur avec cathode creuse et anode refroidie.

3. Réacteur et dispositif optique pour observations spectroscopiques.

4. Influence des gaz diluants argon et hélium. Température de cathode: Argon: 2500 K; hélium: 2700 K. Pression: 10 Torr. Distance interélectrodes: 0.4 cm. Débit de gaz: 0.47 $cm^3 \cdot s^{-1}$ (STP). 10% CH_4.

5. Argon. Influence de la puissance électrique, de la distance interélectrodes et de E/p. Température de cathode: 2500 K. Pression: 10 Torr. Distance interélectrodes: 0.15 cm. Débit de gaz: 0.47 $cm^3 \cdot s^{-1}$ (STP).

6. Argon. Influence de la puissance électrique, de la distance interélectrodes et de E/p. Température de cathode: 2500 K. Pression: 10 Torr. Distance interélectrodes: 0.25 cm. Débit de gaz: 0.47 $cm^3 \cdot s^{-1}$ (STP).

7. Argon. Influence de la puissance électrique, de la distance interélectrodes et de E/p. Température de cathode: 2500 K. Distance interélectrodes: 0.40 cm. Débit de gaz: 0.47 $cm^3 \cdot s^{-1}$ (STP).

8. Hélium. Influence de la puissance électrique, de la distance interélectrodes et de E/p. Température de cathode: 2700 K. Pression: 10 Torr. Distance interélectrodes: 0.15 cm. Débit de gaz: 0.47 $cm^3 \cdot s^{-1}$ (STP).

9. Hélium. Influence de la puissance électrique, de la distance interélectrodes et de E/p. Température de cathode: 2700 K. Pression: 10 Torr. Distance interélectrodes: 0.25 cm. Débit de gaz: 0.47 $cm^3 \cdot s^{-1}$ (STP).

10. Hélium. Influence de la puissance électrique, de la distance interélectrodes et de E/p. Température de cathode: 2700 K. Pression: 10 Torr. Distance interélectrodes: 0.40 cm. Débit de gaz: 0.47 $cm^3 \cdot s^{-1}$ (STP).

11. Hélium. Influence de la vitesse d'écoulement des gaz. Température de cathode: 2700 K. Distance interélectrodes: 0.40 cm. Pression: 10 Torr.

12. Argon. Influence de la vitesse d'écoulement des gaz. Température de cathode: 2500 K. Distance interélectrodes: 0.40 cm. Pression: 10 Torr.

13. Hélium. Composition des gaz effluents en fonction de E/p. Température de cathode: 2700 K. Distances interélectrodes: 0.15, 0.25, 0.40 cm. Pression: 10 Torr. Débit de gaz: 0.47 $cm^3 \cdot s^{-1}$ (STP).

14. Argon. Composition des gaz effluents en fonction de E/p. Température de cathode: 2500 K. Distance interélectrodes: 0.15, 0.25, 0.40 cm. Pression: 10 Torr. Débit de gaz: 0.47 $cm^3 \cdot s^{-1}$ (STP).

15A. Hélium. Composition des gaz effluents en fonction de la vitesse d'écoulement dans la cathode et de la puissance utilisée. Température de cathode: 2700 K. Distance interélectrodes: 0.40 cm. Pression: 10 Torr. Débit de gaz: 0.47 $cm^3 \cdot s^{-1}$.

15B. Hélium. Composition des gaz effluents en fonction de la vitesse d'écoulement dans la cathode et de la puissance utilisée. Température de cathode: 2700 K. Distance interélectrodes: 0.40 cm. Pression: 10 Torr. Débit de gaz: 1.33 $cm^3 \cdot s^{-1}$.

15C. Argon. Composition des gaz effluents en fonction de la vitesse d'écoulement dans la cathode et de la puissance utilisée. Température de cathode: 2500 K. Distance interélectrodes: 0.40 cm. Pression: 10 Torr. Débit de gaz: 0.47 $cm^3 \cdot s^{-1}$.

15D. Argon. Composition des gaz effluents en fonction de la vitesse d'écoulement dans la cathode et de la puissance utilisée. Température de cathode: 2500 K. Distance interélectrodes: 0.40 cm. Pression: 10 Torr. Débit de gaz: 1.33 $cm^3 \cdot s^{-1}$.

15. Cathode annulaire en tungstène

16. Argon. Cathode annulaire. Rendement en fonction de la puissance injectée par cm^3 de CH_4. Débit: 0.47 $cm^3 \cdot s^{-1}$ (STP) à 10% CH_4; 0.52 $cm^3 \cdot s^{-1}$ à 20%; 0.65 $cm^3 \cdot s^{-1}$ à 25% CH_4. Conditions STP. Distances interélectrodes: 0.15, 0.25, 0.40 cm. Température de cathode: 2100 K. Pression: 10 Torr.

17. Hélium. Cathode annulaire. Rendement en fonction de la puissance injectée par cm^3 de CH_4. Débit: 0.47 $cm^3 \cdot s^{-1}$ (STP) à 10% CH_4; 0.52 $cm^3 \cdot s^{-1}$ à 20% CH_4; 0.65 $cm^3 \cdot s^{-1}$ à 25% CH_4. Conditions STP. Distances interélectrodes: 0.15, 0.25, 0.40 cm. Température de cathode: 2100 K. Pression: 10 Torr.

18. Argon. Cathode creuse en tantale. Rendement en fonction de E/p. Température de cathode: 2500 K. Débit: 0.47 $cm^3 \cdot s^{-1}$ à 10% CH_4; 0.65 $cm^3 \cdot s^{-1}$ à 25% CH_4; Conditions STP. Distances interélectrodes: 0.15, 0.25, 0.40 cm. Pression: 10 Torr.

19. Argon. Cathode creuse en tungstène + platine à 19% platine. Rendement en fonction de E/p. Température de cathode: 2500 K. Débit: 0.47 $cm^3 \cdot s^{-1}$ à 10% CH_4; 0.65 $cm^3 \cdot s^{-1}$ à 25% CH_4; Conditions STP. Distances interélectrodes: 0.15, 0.25, 0.40 cm. Pression: 10 Torr.

20. Argon. Cathode de tantale. Composition des gaz effluents en fonction de E/p. Conditions identiques à celles de la figure 18, mais on omet le tungstène.

21. Argon. Cathode en W + Pt à 19%. Composition des gaz effluents en fonction de E/p. Conditions identiques à celles de la figure 19. mais on n'utilise qu'un mélange gazeux à 10% CH_4.

22. Argon. Cathode annulaire en tungstène. Composition des gaz effluents en fonction de E/p. Conditions identiques à celles de la figure 16, mais on n'utilise qu'un mélange gazeux à 10% CH_4.

23. Hélium. Cathode annulaire en tungstène. Composition des gaz effluents en fonction de E/p. Conditions identiques à celles de la figure 17, mais on n'utilise qu'un mélange gazeux à 10% CH_4.

24. Représentation de la branche R pour la transition $A^2\Delta \rightarrow X^2\pi$ ($v''=0$, $v'=0$) pour la radical CH·.

25. Droite de Boltzmann: branche R et transition $A^2\Delta \rightarrow X^2\pi$ (v'=0) pour le radical CH·.

26. Représentation de la transition $C^2\sum^+ \rightarrow X^2\pi$ (v''=0, v'=0) pour le radical CH·

1. RÉSUMÉ

Le présent contrat (37ST-23440-5-9233) poursuit les investigations commencées dans le contrat précédent (1ST84-00189). On rappelle que l'idée initiale est la polymérisation du gaz méthane par injection dans une cathode creuse, en présence d'une décharge électrique dans l'argon. Les raisons scientifiques et économiques qui ont présidé à ce choix sont exposées dans le premier rapport auquel on se référera fréquemment dans ce qui suit et qui sera désigné par R1, par opposition au présent rapport désigné par R2. Les raisons scientifiques résident essentiellement dans les propriétés physiques de la cathode creuse qui génère des concentrations importantes d'électrons énergétiques (1). Ces derniers entrent alors dans un processus physico-chimique dont le terme final est la formation, en présence de méthane, d'ions CH_4^+ ou de radicaux CH. Ces espèces sont éminemment réactives et sont à l'origine de réactions de propagation conduisant à la formation de polymères (2).

Lors de l'exécution du 1er contrat, on a effectivement constaté que le polymère formé sur une paroi refroidie, à partir des produits de réaction générés par la cathode, pouvait représenter un pourcentage d'utilisation du méthane de l'ordre de 60% lorsque les conditions étaient optimisées (3). Le gaz diluant était l'argon dont les états métastables et ionisé peuvent transférer l'énergie nécessaire en vue de former des espèces radicalaires à partir de méthane.

En ce qui concerne l'aspect économique, le procédé suggéré pour la polymérisation du méthane possède trois avantages sur le procédé classique Fischer-Tropsch ou sur des versions améliorées tel le procédé Mobil ou MTG (4):

1) On évite la formation des produits résiduels H_2O et CO_2, ce qui contribue à l'augmentation du rendement thermique.

2) On évite l'utilisation d'oxygène dont le coût peut atteindre une fraction appréciable du coût de l'essence obtenue.

3) Le coût d'utilisation d'un catalyseur est éliminé.

D'autre part, la méthode suggérée fait appel à deux ressources abondantes au Canada, soit l'hydroélectricité (Québec et Terre-Neuve) et le gaz naturel (Arctique canadien, Alberta).

Les résultats obtenus, à la suite des travaux ayant fait l'objet du contrat MAS1ST84-00189, ont montré que la polymérisation du méthane en cathode creuse s'effectue, sous un vide partiel, avec un rendement élevé pouvant atteindre 60%. Le rendement est exprimé par le rapport (carbone fixé sous forme de polymère)/(carbone sous forme de méthane). Le rendement optimum est obtenu pour une pression opératoire de l'ordre de 10 torr et par l'utilisation d'un mélange (CH_4 + argon) contenant 10 à 20% de méthane. Les résultats obtenus et diverses considérations théoriques semblent indiquer que les polymères obtenus sont générés par CH_4^+ et par le radical CH.

Les polymères obtenus sont solides dans tous les cas d'expérimentation; les spectres d'absorption infrarouge indiquent la présence importante de doubles liaisons de carbone ainsi que l'absence de noyaux aromatiques. Le rapport pondéral H/C est de l'ordre de 1.57.

Outre l'existence de conditions optimales impliquant la puissance, la distance interélectrodes et la nature du gaz, les résultats essentiels que l'on peut dégager de l'étude faisant l'objet du contrat 37ST23440-5-9233, sont les suivants:

1) Le rendement de polymérisation dépend de la fonction de travail du métal réfractaire constituant la cathode (comparaison des performance pour le tantale et le tungstène) et une variation de la fonction de travail, toutes choses égales d'ailleurs, modifie le rendement de polymérisation, suggérant un changement dans les processus de transfert d'énergie.

2) Il existe des effets catalytiques de surface relatifs à certains métaux tels le platine, qui conduisent à la formation de radicaux favorables à la polymérisation. Il devient alors difficile d'évaluer les effets thermionique et catalytique purs.

3) Une étude in-situ, à l'aide de techniques de spectroscopie moléculaire, a mis en évidence les propriétés catalytiques d'une cathode creuse constituée par une solution solide platine-tungstène: le taux de génération du radical CH est de cinq à dix fois plus élevé en cathode Pt-W qu'en cathode W. On montre que ce résultat ne peut être attribué aux variations de fonction de travail.

2. INTRODUCTION

On se propose d'utiliser essentiellement le montage ayant servi à effectuer les travaux relatifs au contrat précédent et décrits dans le rapport R1. Ces travaux ont montré qu'il était possible d'obtenir un polymère solide avec un rendement élevé. La présente étude a pour objectifs 1) de poursuivre l'étude de l'optimisation des variables, incluant la contribution du gaz inerte, ou défini comme tel, 2) d'établir l'influence du métal thermoémissif utilisé pour la construction de la cathode creuse (fonction de travail), 3) de préciser le rôle de la cathode en modifiant sa structure géométrique, 4) d'effectuer un spectrosco-

pique diagnostic partiel et in-situ de la cathode creuse (détermination de la concentration du radical CH·.

2.1 Optimisation des variables

Les travaux effectués dans le cadre du contrat (1ST84-00189MAS) ont permis de conclure que les meilleures conditions d'obtention de polymères de CH_4 en cathode creuse étaient atteintes pour une pression de 10 torr et une concentration de CH_4 dans l'argon de l'ordre de 10 à 20%. Dans ces conditions, l'influence de la température de la cathode semble faible lorsqu'elle est comprise entre 2200 K et 2500 K, le temps de séjour optimal étant défini par les essais précédents.

En vue d'étendre le cadre des essais précédents, on a effectué des essais préliminaires qui ont montré que la décharge d'arc ne fonctionnait de manière stable, pour l'argon, que dans les limites 200 - 450 W quels que soient les autres paramètres d'opération. Également, la distance interélectrodes ne pouvait varier au-delà de 4 mm environ.

Les essais d'optimisation des variables ont été alors poursuivis en variant la puissance, la distance interélectrodes et la nature du gaz diluant (argon, hélium) en tenant compte des restrictions fixées par les essais d'orientation.

2.2 Variation de la surface d'émission cathodique

On peut mettre en évidence l'influence de la grandeur de la surface cathodique en utilisant deux cathodes co-axiales de manière à ce que la section de la couronne creuse cylindrique obtenue soit égale à la section d'une cathode cylindrique utilisée lors des essais antérieurs. On peut ainsi, pour un matériau donné

et une même vitesse linéaire, ainsi qu'un même débit de gaz, évaluer l'effet de surface de la cathode.

2.3 Variation de la thermoémissivité

La thermoémissivité de la cathode devrait jouer un rôle important dans le flux d'électrons fournis au milieu cathodique, à température de cathode donnée. On choisira le tantale et le tungstène, à titre de comparaison, dont les fonctions de travail sont respectivement 4.0 et 4.5 eV. (5). On utilisera également des solutions solides platine-tungstène pour lesquelles la fonction de travail pourrait varier entre 4.5 et 6.5 eV, dépendant de la concentration en platine.

2.4 Diagnostic spectroscopique de la cathode

Il est intéressant d'effectuer des observations spectroscopiques directement à l'intérieur de la cathode afin d'observer la présence éventuelle de l'espèce radicalaire CH ayant fait l'objet d'hypothèses de travail reliées au fonctionnement de la cathode creuse. Trois spectres de bandes devraient pouvoir être observés en vue d'identifier CH, et dont les séries débutent respectivement à 314 nm, 390 nm et 430 nm. Ces spectres de bande devraient également permettre d'effectuer une évaluation semi-quantitative de la concentration en l'espèce CH à l'intérieur de la cathode creuse.

Le spectre de CH_4^+, autre particule dont la présence est suggérée dans la cathode, n'est pas actuellement disponible dans la littérature de la spectroscopie moléculaire. On ne peut donc étendre à CH_4^+ la méthode d'investigation envisagée pour CH.

3. APPAREILLAGE ET MODE OPÉRATOIRE

L'appareillage et le mode opératoire sont essentiellement les mêmes que ceux utilisés lors de l'exécution du contrat 1ST84-00189. On pourra donc se référer au rapport R1 correspondant et, en particulier, aux sections concernant l'appareillage et le mode opératoire figurant dans ce rapport (4-1 et 4-2). Par souci d'homogénéité, les figures illustrant la vue extérieure de l'appareillage, le réacteur avec cathode creuse et anode refroidie, ainsi que le réacteur et le dispositif optique pour les observations spectroscopiques ont été insérées dans le présent rapport et sont identifiées respectivement par les figures 1, 2 et 3. Le monochromateur a été pourvu d'une photolampe sensible dans l'UV et permet l'observation de la bande spectroscopique moléculaire pour CH, commençant à 314 nm. L'étalonnage du système optique et la mesure des intensités de raies composant le spectre de bande pour CH s'effectuent suivant une technique identique à celle utilisée pour la mesure de la raie atomique H_α de l'hydrogène. La description de cette technique est donnée dans la section 4.2.3.4 de R1 et un exemple de spectre obtenu sera donné lors de la discussion des résultats.

Les analyses du polymère solide ont consisté à déterminer le spectre d'absorption infrarouge tel que décrit dans R1 (section 4.2.2). Les mesures de température de la cathode creuse ont été effectuées suivant la méthode décrite dans le même rapport à la section 4.2.3 qui contient également le processus des mesures et calculs conduisant à l'obtention du pourcentage des constituants principaux en phase gazeuse. Dans tous les cas rencontrés lors du présent travail, les constituants essentiels de la phase gazeuse sont encore l'éthylène, l'acétylène et le méthane. Cette observation a servi de base aux calculs des compositions en phase gazeuse. En conséquence, les équations [10] à [12] dans R1 ont

encore servi à établir les résultats dans R2. Le rendement est encore exprimé par la relation d'utilisation du carbone pour la formation de polymère:

$$\text{Rendement, mol \%} = \frac{100\ M_{CP}\ (1 - 1.57/13.57)}{12\ C_{CH_4}} \qquad [1]$$

où M_{CP} est le taux de déposition du polymère ($mg\text{-}min^{-1}$), 1.57/13.57 est la proportion d'hydrogène associée au produit (mg H/mg produit) et C_{CH_4} est le taux d'alimentation en méthane (ou carbone), mmoles $CH_4 \cdot min^{-1}$.

4. THÉORIE

4.1 Phase gazeuse homogène

Ainsi que le montre le diagnostic spectroscopique interne de la cathode creuse utilisée avec un mélange Ar + 10% CH_4, le radical CH existe en concentrations élevées dans un tel type de décharge d'arc. D'autre part, l'analyse de la phase gazeuse émergente montre la présence exclusive, outre l'argon, de méthane, acétylène et éthylène en proportions variables.

On peut alors imaginer le processus suivant:

$$CH\cdot + CH\cdot \rightarrow C_2H_2 \qquad [2]$$

qui est la réaction classique conduisant à la formation d'acétylène (6). Lorsque la température de la phase homogène décroît, par exemple à la sortie de la cathode, la présence d'atomes d'hydrogène peut conduite à la réaction (7):

$$CH\cdot + 2H\cdot \rightarrow CH_3\cdot \qquad [3]$$

et

$$2CH_3\cdot \rightarrow C_2H_4 + H_2 \qquad [4]$$

Enfin, le radical $CH_3\cdot$ peut également réagir avec un atome d'hydrogène pour donner le méthane:

$$CH_3\cdot + H\cdot + M \rightarrow CH_4 \qquad [5]$$

où M est un troisième corps éliminant l'énergie excédentaire dans la réaction [5]. M pourrait être constitué par des particules de carbone présentes en abondance dans le milieu réactionnel. À titre d'exemple, et la température du milieu étant moins élevée, on pourrait avoir la réaction suivante (8) substituée à la réaction [4]:

$$CH_3\cdot + CH_3\cdot \rightarrow C_2H_6 \qquad [6]$$

Cependant, l'éthane n'apparaît jamais à titre de constituant en phase gazeuse; on doit donc privilégier l'occurrence de la réaction [4] qui explique alors la présence d'éthylène dans la phase gazeuse.

L'absence de toute espèce pouvant résulter d'une réaction de propagation dans la phase gazeuse semble éliminer l'existence du CH_4^+ et $C_2H_2^+$ dans cette phase. En effet, ces espèces ont une vitesse de propagation de polymérisation élevée et conduisent rapidement à la formation de propine et de diacétylène (9). De tels produits n'ont pas été décelés dans le cas des expériences faisant l'objet du présent travail. De toute évidence, les conditions à l'intérieur de la cathode permettent de supposer la

formation d'espèces chargées telles que CH_4^+ qui proviennent de la collision de CH_4 avec des électrons énergétiques générés par l'existence d'un champ de plusieurs centaines de $V \cdot cm^{-1}$ adjacent à la paroi de la cathode (10). On peut aussi obtenir CH_4^+ par un processus de transfert de charge (11) ou encore par collision de CH_4 avec une espèce métastable. On peut alors distinguer les réactions suivantes:

a) Collision électronique

$$CH_4 + e \rightarrow CH_4^+ + 2e \qquad [7]$$

b) Transfert de charge

$$Ar + e \rightarrow Ar^+ + 2e \qquad [8]$$

$$CH_4 + AR^+ \rightarrow CH_4^+ + Ar \qquad [9]$$

c) Collision avec un métastable d'argon.

Il existe un état excité de la molécule de méthane à 10.1 eV (7). Étant donné que les 2 niveaux d'énergie pour l'argon métastable s'établissent à respectivement 11.5 et 11.7 eV, on peut avoir:

$$CH_4 + Ar^* \rightarrow CH_4^* \qquad [10]$$

cette collision étant suivie, par exemple, d'une collision électron-molécule, l'électron ayant une énergie de l'ordre de 5 eV. Dès lors:

$$CH_4^* + e \rightarrow CH_4^+ + 2\ e \qquad [11]$$

Les espèces chargées CH_4^+ peuvent concourir à la formation de radicaux et augmenter ainsi leur concentration dans le milieu. Il semble cependant (voir plus haut) qu'elles ne franchissent pas la sortie de la cathode et que les électrons peu énergétiques réagissent à ce niveau avec les espèces chargées et les neutralisent:

$$CH_4^+ + e \rightarrow CH_4 \qquad [12]$$

On conclut que les ions CH_4^+ ne contribuent pas directement au développement du polymère solide formé sur la paroi du réacteur. La contribution s'effectuerait par le biais d'une augmentation de concentration des radicaux promoteurs de polymérisation.

4.2 Diagnostic spectroscopique de la cathode creuse

Tel que mentionné précédemment, l'intérieur de la cathode creuse, en conditions de fonctionnement, a été soumis à des mesures spectroscopiques en vue de déterminer la concentration en radical CH·, le plus susceptible d'être présent dans le milieu observé. La grandeur de cette concentration permet de définir les conditions de fonctionnement les plus performantes. En effet, on peut supposer que le taux de formation de polymère est d'autant plus important que la concentration en CH· est plus élevée. Les essais ont été effectués à l'aide de cathodes confectionnées respectivement en tungstène et tungstène platiné, en vue d'étudier l'influence du métal constitutif de la cathode.

Le spectre moléculaire de CH· est bien connu et trois transitions électroniques principales ont été observées, soit $A^2\Delta \rightarrow X^2\pi$ (430 nm), $B^2\sum^- \rightarrow X^2\pi$ (390 nm) et $C^2\sum^+ \rightarrow X^2\pi$ (314 nm) (12). Dans chaque cas, on observe deux bandes caractéristiques R et P se

développant à partir d'une bande centrale étroite, Q. La bande R se développe aux longueurs d'onde inférieures tandis que la branche P apparaît aux longueurs d'ondes supérieures ces longueurs étant comptées à partir de la bande Q.

L'utilisation des relations classiques de la spectroscopie implique l'existence de conditions d'équilibre thermodynamique dans le milieu investigué. Il y a donc lieu de vérifier préalablement cet aspect. Pour ce faire, et pour des raisons de commodité, les données spectroscopiques étant disponibles dans la littérature, on choisit de vérifier si les niveaux d'énergie rotationnelle sont en équilibre. On prendra les lignes appartenant à la branche R de la transition $A^2\,\Delta \rightarrow X^2\,\pi$, avec un nombre quantique rotationnel $K' \geq 11$, car ce sont les seules qui peuvent être résolues avec suffisamment de précision dans les conditions d'appareillage existant. On a, pour l'intensité d'émission d'une seule ligne:

$$I_{K'} = AS_{K'}\nu^{-4} \exp - \left[\frac{\bar{B}hcK'(K'+1)}{kT_{rot}} \right] \qquad [13]$$

ou

$$\ln \frac{I_{k'}}{S_{K'}\nu^{-4}} = \ln A - \frac{\bar{B}hc}{kT_{rot}} K'(K'+1) \qquad [14]$$

Si le système est en équilibre thermodynamique, la représentation de $\ln(I_{K'})/S_{K'}\nu^{-4})$ en fonction de $K'(K'+1)$ est une ligne droite, définissant une température de rotation T_{rot}. La droite considérée est une droite de Boltzmann et les niveaux d'énergie de rotation répondent à une distribution de Boltzmann. Dans les équations [13] et [14], A est une constante, $I_{K'}$ est l'intensité d'émission d'une ligne rotationnelle ($J \cdot s^{-1} \cdot m^{-2} \cdot sr^{-1}$), $\bar{\nu}$ est le

nombre d'onde (m^{-1}) pour le rayonnement considéré, $S_{K'}$ est le facteur de Hönl-London, $\bar{B}$ est la constante de rotation (m^{-1}), h est la constante de Planck, k est la constante de Boltzmann ($J \cdot K^{-1}$), K' est le nombre quantique rotationnel pour un niveau énergétique électronique supérieur. $S_{K'}$ peut être calculé à l'aide de la référence (13) tandis que l'on trouve $\bar{B}$, K' et $\bar{\nu}$ dans les références (13, 14).

Dès lors qu'un critère a vérifié l'état d'équilibre thermodynamique parmi les niveaux énergétiques rotationnels, on peut exprimer une température de rotation T_{rot}.

On obtient alors la température d'excitation électronique T_{exc}. Dans le cas d'équilibre thermodynamique complet, on devrait avoir $T_{rot} = T_{exc}$. L'intensité d'émission, pour une transition électronique donnée, s'écrit:

$$I_\lambda = \frac{2\pi e^2 h}{m} \ell\lambda^{-3} \frac{g_m f_{m,n}}{g_n} q_{v',v''} N_{v'} \qquad [15]$$

$$I_\lambda = a \nu^3 \frac{g_m f_{m,n}}{g_n} q_{v',v''} N_{v'} \qquad [16]$$

où a est une constante, g_m est le poids statistique pour le niveau d'énergie inférieur de la transition, g_n est le poids statistique pour le niveau d'énergie supérieur (de la transition), $q_{v',v''}$ est le facteur de Frank-Condon pour la transition à partir du niveau vibrationnel v' de l'état énergétique électronique supérieur vers le niveau vibrationnel v'' de l'état énergétique électronique inférieur, $f_{m,n}$ est la force d'oscillateur, ℓ est l'épaisseur optique de la colonne de plasma visée, λ (m) est la longueur d'onde de l'émission de transition et ν en est la fréquence (s^{-1})

e est la charge élémentaire (C), N_v, (m^{-3}) est la concentration de la population du niveau vibrationnel v' de l'état électronique supérieur. Si on écrit l'équation [16] pour les transitions électroniques $C^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\pi$ (v''=0, v'=0) et $A^2\Delta \rightarrow X^2\pi$ (v''=0, v'=0), on obtient, après division d'une équation par l'autre:

$$\frac{I_{314}}{I_{431}} = \frac{\nu_{314}^3 \; \frac{g_m f_{314}}{g_n} \; q^{C^2\Sigma^+}_{v'=0,\, v''=0} \; N^{C^2\Sigma^+}_{v'=0}}{\nu_{431}^3 \; \frac{g_{m'} f_{431}}{g_{n'}} \; q^{A^2\Sigma^+}_{v'=0,\, v''=0} \; N^{A^2\Delta}_{v'=0}} \qquad [17]$$

Pour une distribution de Boltzmann, on peut écrire, T_{exc} étant la température d'excitation:

$$N^{C^2\Sigma^+}_{v'} = g_n N^{X^2}_{v'=0} e^{-E_1/kT_{exc}} \qquad [18]$$

et

$$N^{A^2\Delta}_{v'=0} = g_{n'} N^{X^2\pi}_{v'=0} e^{-E_2/kT_{exc}} \qquad [19]$$

où E_1 et E_2 (J) sont les niveaux d'énergie pour les transitions respectives $C^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\pi$ (v''=0, v'=0) et $A^2\Delta \rightarrow X^2\pi$ (v''=0, v'=0). Divisant l'équation [18] par l'équation [19] et substituant dans l'équation [17] la valeur obtenue pour $N^{C^2\Sigma^+}_{v'=0} / N^{A^2\Delta}_{v'=0}$, on obtient

$$T_{exc} = \frac{12393}{\ell n \left[\frac{I_{314}}{I_{431}} \; \frac{f_{431}}{f_{314}} \; \left(\frac{\nu_{431}}{\nu_{314}} \right)^3 \right]} \qquad [20]$$

Les données spectroscopiques nécessaires en ce qui concerne CH· ont été trouvées dans les références (15-19). A partir des relations de la spectroscopie moléculaire classique, on trouve que l'intensité d'émission pour la bande totale $A^2\Delta \rightarrow X^2\pi$ est reliée à l'intensité d'une ligne d'émission rotationnelle (qualifiée, par exemple, par K') de la manière suivante:

$$I_{431} = I_{K'} \frac{Q_{rot}}{S_{K'}} e^{E_K / k T_{rot}} \qquad [21]$$

avec

$$Q_{rot} = \frac{k T_{rot}}{\bar{B} hc} \qquad [22]$$

et

$$E_{K'} = \bar{B}' hcK'(K'+1)/k T_{rot} \qquad [23]$$

Q_{rot} est la fonction de partition de rotation, calculée par application de l'équation [22] et I_{431} peut être obtenu par intégration de la bande Q (0,0) qui apparaît comme une ligne élargie. On peut montrer (20) que l'intensité intégrée totale de la bande pour la transition $C^2\Delta \rightarrow X^2\pi$ (0,0) (I_{314}) est deux fois l'intensité d'émission de la branche totale Q (0,0). La connaissance de I_{314} et I_{431} et des données spectroscopiques permet de trouver la température d'excitation T_{exc} à partir de l'équation [20]. Si on reprend l'équation [20], appliquée à la transition $A^2\Delta \rightarrow X^2\pi$, on obtient:

$$I_{431} = \frac{2\pi e^2 h}{m} \ell \frac{g_m f_m}{g_n} \lambda^{-3} N^{A^2 \Delta(0,0)} \qquad [24]$$

où $N^{A^2\Delta(0,0)}$ est la concentration de la population CH• au niveau excité $A^2\Delta$ pour la séquence (0,0).

Également, on a pour une distribution de Boltzmann (équilibre thermodynamique):

$$N^{A^2\Delta(0,0)} = N^{X^2\pi} \frac{g^{A^2\Delta}}{g^{X^2\pi}} e^{-\Delta E/kT_{exc}} \qquad [25]$$

où $N^{X^2\pi}$ est la population au niveau fondamental pour la séquence (0,0). Étant donné que $N^{A^2\pi}$ est connu à partir de l'équation [24] et que les valeurs des poids statistiques et de ΔE sont connus dans l'équation [25], T_{exc} ayant été préalablement calculé à l'aide de l'équation [20], on peut obtenir la concentration CH•, à l'état fondamental (la majorité des particules CH•).

4.3 Influence du métal constituant la cathode creuse

L'influence du métal cathodique a été étudiée sur la base de la fonction de travail (ϕ_{METAL}, eV) de chacun des métaux considérés, soit le tungstène avec ϕ_W = 4.5 eV, le tantale, aux propriétés très voisines, mais avec ϕ_{Ta} = 4.0 eV, et une solution solide de tungstène-platine à 19% de platine (21) avec ϕ_{W-Pt} = 6.5 eV. On peut fabriquer une cathode W-Pt en fixant des fils de Pt le long des génératrices intérieures de la cathode de tungstène pur, et en soumettant l'ensemble aux conditions de décharge de la cathode. La fusion de Pt et la diffusion de ce métal à travers la masse de W conduisent à l'obtention d'une solution solide W-Pt qui est analysée par la technique du bombardement neutronique. Les solutions solides W-Pt réalisées au laboratoire titraient 19% de Pt.

4.3.1 Température de la cathode

La température réelle T_c de la cathode peut être obtenue par la relation:

$$\frac{1}{T_C} = \frac{1}{T_B} + \frac{0.65 \times 10^{-6}}{0.01438} \ln \varepsilon_{650} \qquad [26]$$

où T_B est la température lue au pyromètre optique à une longueur d'onde $\lambda = 0.65 \times 10^{-6}$ m et 0.01438 (m·K) est la seconde constante de Planck. ε_{650} est l'émittance du métal à la longueur d'onde de 0.65×10^{-6} m. On trouve (22) que ε_{650} (Pt) = 0.29 à 1823 K (température la plus élevée disponible pour le platine solide), et ε_{650}(W) = 0.43 à 2900 K. Une moyenne pondérale donne ε_{650} (81% W - 19% Pt) = 0.43 x 0.81 + 0.29 x 0.19 = 0.40. On trouve alors une température opérationnelle T_c de l'ordre de 2900 K.

4.3.2 Fonction de travail de la cathode de composition 81% W - 19% Pt

La fonction de travail pour la solution solide 81% W - 19% Pt n'étant pas disponible dans la littérature, nous avons procédé à une évaluation de ce paramètre à l'aide d'un bilan énergétique à la cathode. Le courant positif est calculé à partir de l'équation de charge d'espace et on obtient (23):

$$j_p = \frac{\varepsilon_o}{2.25} \frac{2e}{m_p}^{1/2} \frac{V_c}{\lambda^2_c}^{3/2} \qquad [27]$$

où j_p est le courant d'ions positifs ($A \cdot m^{-2}$), V_c est la chute de voltage cathodique, m_p est la masse de l'ion positif d'argon (kg) et ε_o est la permittivité d'espace, ou $10^{-9}/36\ \pi$. Dans le cas présent (24), V_c peut être assimilé au premier potentiel d'ionisation de l'argon (15.8 V), e est la charge d'électron (C) et λ_c est le libre parcours moyen pour un atome d'argon évalué à la température de paroi de la cathode active (2900 K) et à une pression de 1.33 kPa ou 10 Torr. On désigne par cathode active la section de cathode chauffée, émettrice d'électrons thermoémissifs. On obtient ainsi les données nécessaires au calcul du courant d'ions positifs à l'aide de l'équation [27]. Si S (m^2) est la surface active de la cathode, le courant positif total s'exprimera par $Sj_p = I_p$ (A). Si le courant mesuré est I_T (A), le courant thermoémissif s'écrira $I_T - I_p = I_e$. On peut alors écrire le bilan d'énergie suivant à la cathode:

$$V_c\ I_p + (V_i - \phi_{W\text{-}Pt})\ I_p = Sa_{W\text{-}Pt}\ \sigma(T_c^{\,4} - T_F^{\,4}) + I_e\phi_{W\text{-}Pt} \qquad [28]$$

où $a_{W\text{-}Pt}$ est le coefficient d'émissivité totale pour la cathode, T_F(K) est la température de paroi du four de chauffage de la cathode, σ est la constante de Stefan-Boltzmann ($W \cdot m^{-2} \cdot K^{-4}$) et V_i est le premier voltage d'ionisation pour l'argon. À partir de données d'émissivité totale pour le tungstène et le platine et une contribution pondérée basée sur le pourcentage de platine présent, on trouve une valeur approximative pour $a_{W\text{-}Pt}$ figurant dans l'équation [28]. On a alors:

$$\phi_{W\text{-}Pt} = \frac{V_c\ I_p + (V_i - \phi_{W\text{-}Pt})\ I_p - Sa_{W\text{-}Pt}\ \sigma(T_c^{\,4} - T_F^{\,4})}{I_e} \qquad [29]$$

Dans ce qui précède, on néglige les pertes de chaleur par conduction, les pertes de chaleur par rayonnement autres que

celles occasionnées par le rayonnement de l'extérieur de la cathode, ainsi que la chaleur engendrée à la cathode par les collisions de métastables.

5. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

5.1 Influence des variables: nature du gaz diluant, puissance électrique et distance interélectrodes

5.1.1 Nature des gaz diluants: argon et hélium

Les conditions initiales choisies sont les conditions optimales dégagées lors de l'étude effectuée avec l'argon (voir rapport R1), à savoir:

débit de Ar: 2.5 $cm^3 \cdot min^{-1}$ (STP)
débit de CH_4: 3 $cm^3 \cdot min^{-1}$ (STP) } mélanges à 10% CH_4,

* pression: 10 Torr
concentration CH_4 : 10%,
température de la cathode: 2500 K**,
longueur de cathode (en tungstène): 4 cm.
distance interélectrodes (L): 0.4 cm.

Notes

* Lors du 1er rapport (R1) la pression mentionnée était 5 Torr. On a découvert que la fiche d'étalonnage du fabricant comportait une erreur de 5 Torr par défaut. Toutes les lectures ont donc été majorées de 5 Torr.

** La stabilité a été atteinte à 2700 K dans le cas de l'hélium.

Une série d'essais comparatifs ont été effectués avec l'hélium et l'argon, pour les mêmes conditions opératoires. La figure 4 (tableau 1) montre, en fonction de la puissance de décharge, une augmentation de rendement de polymère lorsqu'on remplace l'argon par l'hélium. L'augmentation est de l'ordre de

30% à 425 W puissance pour laquelle le rendement est maximum dans le cas de l'argon. Au-delà de cette puissance, la décharge dans l'argon devient instable tandis que le rendement dans l'hélium atteint une valeur élevée, soit 75% à 700 W, après quoi le rendement décroît. Il semble que, à puissance égale, la formation de métastables d'hélium à des niveaux énergétiques de 19.8 eV, au lieu de 11.5 eV pour l'argon, permet d'augmenter le taux de formation de promoteurs de polymérisation. Un mécanisme de transfert d'énergie par collisions multiples pourrait être à l'origine de cette augmentation.

À partir de 500 W (tableau 1), le voltage croît rapidement avec la puissance dans le cas de l'hélium, ce qui permet une limitation du courant et évite l'occurence d'un régime d'instabilité d'arc conduisant à l'extinction du circuit. Cette dernière situation prévaut dans le cas de l'argon, comme on peut le voir sur la figure 4 qui illustre également la possibilité d'obtenir des rendements élevés (75%) en présence d'hélium, pour des puissances qui ne sont pas accessibles dans le cas de la décharge en atmosphère d'argon. La décroissance du rendement en présence d'hélium, au delà d'une puissance critique (700 W), pourrait être due à la nécessité d'une réaction à trois corps pour obtenir les radicaux générateurs de polymères le troisième corps (M ou M') étant destiné à évacuer l'excédent d'énergie. La probabilité de telles réactions est faible:

$$He^{*} + CH_4 + M \rightarrow He + CH + 1.5H_2 + M \qquad [30]$$

ou

$$He^{*} + CH_4 + M \rightarrow He + CH_4^{+} + M' + e \qquad [31]$$

Outre le rendement élevé, on constate également l'absence totale de dépôts de carbone dans le cas d'une décharge utilisant la cathode creuse en présence d'hélium, la concentration de

méthane initial s'élevant à 10%. Une telle situation n'a jamais été observée lorsque l'argon est utilisé comme gaz diluant. Rappelons que les radicaux organiques sont formés par décomposition du méthane à l'intérieur de la cathode d'où ils sont évacués et entrent dans le réacteur où ils diffusent vers la paroi refroidie, la polymérisation ayant lieu à la surface de cette paroi. C'est dire que le refroidissement des espèces formées (C_2H_2, CH etc) est relativement lent durant le transfert en phase gazeuse. Il en résulte la possibilité pour les molécules de retomber à l'état fondamental avec, parfois, décomposition en carbone et hydrogène. Seules des collisions répétées avec les espèces excitées, suivies de transfert d'énergie, peuvent limiter un tel processus. Les métastables d'hélium sont très énergétiques et ont une durée de vie élevée, de l'ordre de la milliseconde (25), si bien qu'ils pourraient continuer à conserver les espèces organiques intactes et, par conséquent, diminuer le taux de formation de carbone et augmenter corrélativement la production de dépôt polymérisé. La figure 4 montre le pourcentage de formation de carbone dans le cas de l'argon, le carbone étant absent en présence de l'hélium.

5.1.2 Puissance électrique et distance interélectrodes

5.1.2.1 Mélange argon-méthane

Les figures 5, 6 et 7 représentent les variations de rendement (CH_4 polymérisé / CH_4 initial), dans le cas du mélange argon-méthane, en fonction de la puissance électrique, pour des distances interélectrodes (L) de respectivement 0.15, 0.25 et 0.40 cm, les autres conditions étant fixées, dans tous les cas de valeur de L, de la manière suivante:

débit de Ar: 2.5 $cm^3 \cdot min^{-1}$ (STP),
débit de CH_4: 3 $cm^3 \cdot min^{-1}$ (STP),

pression: 10 Torr,
concentration de CH_4 : 10% (en volume),
température de la cathode: 2500 K,
longueur de cathode (tungstène): 4 cm,
L: 0.4 cm.

On introduit ici la variable E/p où E ($V.cm^{-1}$) est le champ électrique moyen entre électrodes de décharge et p la pression (Torr). On sait que:

$$E = V/L \qquad [32]$$

On montre que l'énergie moyenne des électrons est une fonction unique de E/p (26,27). La valeur globale de la puissance P ne permet pas de différencier les effets de voltage, d'ampérage et de distance interélectrodes, tandis que E/p tient compte des différents paramètres énoncés. C'est pourquoi les résultats de rendement seront exprimés en fonction de E/p et P.

Pour L = 0.15 cm, on voit sur la figure 5 (tableau 1) que le rendement croît avec l'augmentation de E/p (ou du voltage dans le cas présent), passe par un maximum et décroît lorsque E/p continue à croître. L'augmentation d'énergie moyenne des électrons dans la décharge d'arc favorise la durée de vie des promoteurs de polymérisation. Cependant au-delà d'un seuil limite supérieur, l'augmentation de E/p génère des électrons très énergétiques dans la cathode qui provoquent des réactions conduisant, par exemple, à la formation de carbone. Il en résulte une baisse de rendement. La même figure montre également une augmentation de rendement, avec apparition d'un maximum, lorsque la puissance d'arc augmente. Cette augmentation s'opère à l'aide d'une contribution croissante du voltage avec, comme conséquence, l'apparition de réactions dues à la présence d'électrons énergétiques. On observe un rendement maximum de 42%, atteint pour E/p = 17.5 $V.cm^{-1}$ et P = 350 W.

Pour L = 0.25 cm, la figure 6)tableau 1) indique encore, de manière analogue au cas L = 0.15 cm, une croissance du rendement avec la puissance de décharge. Cependant, on constate une augmentation de rendement nettement plus élevée dans la partie ascendante de la courbe rendement-puissance que dans le cas précédent (L = 0.15 cm). Le rendement décroît à partir d'un seuil critique pour E/p inférieur à celui obtenu pour L = 0.15 cm. Il y a lieu d'établir ici une remarque sur la signification de E/p tel qu'utilisé dans l'ensemble de ce travail. La valeur de E/p, telle que calculée, est relative au champ électrique existant entre les électrodes du système de décharge et caractérise les électrons localisés dans cette section du circuit. D'autre part, il existe l'effet très important de gaine au voisinage de la paroi intérieure de la cathode. Il s'y crée un champ électrique de plusieurs $kV \cdot cm^{-1}$ qui va caractériser l'énergie des électrons à l'intérieur de la cathode. En général, le voltage observé entre les électrodes est équivalent au voltage de gaine et le champ de gaine variera comme E/p, si bien que ce dernier paramètre peut être utilisé pour une explication du rendement obtenu.

De manière générale lorsque L augmente, le voltage augmente et le champ de gaine va augmenter car son épaisseur varie peu. Mais il peut arriver que le champ d'électrodes diminue si le voltage croît moins vite que L, à pression constante. Il en résulte alors que les électrons caractérisés par E/p ne seront pas suffisamment énergétiques pour conserver les espèces fortement excitées créées à l'intérieur de la cathode et on assistera à une baisse de rendement. Les cas de figures 5 et 6 illustrent l'existence d'optima de valeurs de champ en deçà desquelles les électrons sont insuffisamment énergétiques pour créer une densité importante d'espèces polymérisables dans la cathode, et au-delà desquelles les espèces excitées ne sont pas entretenues à l'extérieur de la cathode (CH_4^+, par exemple). Quant aux puissances

mises en jeu, il existe un optimum de puissance qui requiert un optimum de voltage (générant un champ optimal) et un optimum de valeur de courant (densité d'électrons). La figure 7 (tableau 1) s'interprète comme les précédentes et toutes ne diffèrent entre elles que par la position du maximum de rendement sur l'échelle des puissances et des champs électriques.

La considération des figures 5, 6 et 7 montre qu'il existe des conditions optimales de champ électrique (correspondant à une puissance caractérisée par des composantes voltage et courant bien définies) conduisant à un rendement maximum de polymérisation. Dans le cas des figures 5, 6 et 7, l'optimum serait réalisé pour une distance interélectrodes L = 0.25 cm et une valeur E/p de l'ordre de 9.5 $V \cdot cm^{-1} \cdot Torr^{-1}$. La puissance correspondante est de 384 W (24 V; 16 A) et le rendement maximum est de l'ordre de 56%, les courbes n'ayant pu être complétées à cause des limitations de l'appareillage.

5.1.2.2 Mélange hélium-méthane

Les figures 8, 9 et 10 représentent les variations de rendement de polymérisation du méthane, dans le cas du mélange hélium-méthane, en fonction de la puissance électrique et de E/p, pour des distances interélectrodes (L) de respectivement 0.15, 0.25 et 0.40 cm, les autres conditions étant fixées de la manière suivante:

débit d'hélium: 25 $cm^3 \cdot min^{-1}$ (STP),
débit de CH_4: 3 $cm^3 \cdot min^{-1}$ (STP),
pression: 10 Torr,
concentration de CH_4 : 10% (en volume),
température de cathode (tungstène): 2700 K,
longueur de cathode (tungstène): 4 cm.

L'interprétation des résultats s'effectue à l'aide des remarques qui ont été faites sur la signification de E/p. L désignant encore la distance interélectrodes, la figure 8 (tableau 2) illustre les résultats obtenus pour L = 0.15 cm. On constate encore une croissance du rendement avec la puissance, la valeur optimale de E/p (ou voltage) étant beaucoup plus élevée que dans le cas de l'argon, soit E/p = 33 au lieu de 17. Il y a lieu de noter que la formation d'atomes excités (métastables) d'hélium requiert un voltage d'environ 20 eV (au minimum), tandis que le voltage d'ionisation est de 24 V. Ceci explique le voltage et l'énergie élevés nécessaires pour créer des conditions de croissance de rendement. On observe également un rendement plus élevé (de l'ordre de 20%) en présence d'hélium. Les voltages élevés requis vont également provoquer la formation d'un champ électrique élevé dans la gaine cathodique. Ceci va augmenter l'énergie moyenne des électrons et permettre d'augmenter le taux de formation de radicaux et ions organiques susceptibles de former du méthane polymérisé (voir équations [30] et [31]). Cependant, au-delà de E/p = 33, c'est la formation de CH_4^+ qui prédomine. Mais cette espèce ne survit pas au-delà de la sortie de la cathode, d'où la diminution de rendement constatée sur la figure 8.

La figure 9 (tableau 2) indique les résultats obtenus pour L = 0.25 cm. On constate une croissance continue du rendement avec l'énergie et E/p, les limitations physiques imposées par l'appareillage ne permettant pas de pousser la puissance injectée au-delà des valeurs indiquées.

La figure 10 (tableau 2), correspondant à L = 0.40 cm, entre dans le cadre d'explications déjà présentées: le voltage croît avec L, même si le champ électrique diminue. D'autre part, ce voltage est analogue à celui de la charge d'espace de la gaine cathodique et génère un champ électrique élevé à travers la gaine, sans doute le plus élevé parmi ceux existant pour les différentes

valeurs de L. Il en résulte des réactions très énergétiques du type décrit par l'équation [31] et se produisant à l'intérieur de la cathode. S'il existe suffisamment d'électrons lents (générés par le champ électrique faible existant entre les électrodes de décharge) à la sortie de la cathode, on aura la réaction de neutralisation:

$$CH_4^+ + e \rightarrow CH_4 \qquad [33]$$

soustrayant ainsi la particule à toute possibilité de polymérisation. On a alors les profils indiqués par la figure 10, qui sont assez semblables à ceux présentés pour l'argon dans des conditions similaires à la figure 7. Il y a cependant lieu de remarquer que le maximum de rendement présenté pour une distance interélectrodes de 0.4 cm est très élevé, étant de l'ordre de 75%. On constate ainsi que, d'une manière analogue à la situation qui existe pour l'argon, il existe des conditions optimales de distance interélectrodes, voltage appliqué et conditions résultantes pour E/p ainsi que la puissance, qui conduisent à un rendement maximum. Dans les conditions expérimentales décrites, ce maximum (75%) est obtenu par une distance interélectrodes de 0.40 cm et une valeur de E/p = 11.3 $V \cdot cm^{-1} \cdot Torr^{-1}$. Ceci correspondant à un voltage de 45 V. Le maximum de rendement observé est environ 36% plus élevé que le maximum parmi les maxima, trouvé pour l'argon à la figure 6.

5.2 Influence de la vitesse d'écoulement des gaz

Outre les facteurs mentionnés qui peuvent expliquer les variations de rendement de polymérisation observées lorsqu'on remplace l'argon par l'hélium, on peut également invoquer la différence de diffusivité des promoteurs de polymérisation dans les gaz (hélium et argon) utilisés. Si tel est le cas, on devrait voir apparaître des différences de rendement significatives

lorsqu'on augmente le débit de mélange gazeux à concentration constante en méthane, en l'occurence 10% de méthane dans l'hélium et, à titre de comparaison dans l'argon. Les essais ont été déterminés à deux débits et diverses puissances et les rendements obtenus ont été exprimés en fonction de la puissance totale pour chaque débit et chaque gaz.

Les conditions communes à tous les essais étaient les suivantes:

Le débit est le débit total, cm^3 [(He, Ar) + CH_4]/s

pression: 10 Torr,
concentration de CH_4 dans
les mélanges Ar + CH_4 et He: 10% CH_4,
température de cathode { Hélium: 2700 K ; Argon: 2500 K,
longueur de la cathode de tungstène: 4 cm,
distance interélectrodes: 0.4 cm.

La figure 11 (tableau 2) illustre les résultats obtenus pour un mélange He + CH_4. On constate, à faible débit (0.47 $cm^3 \cdot s^{-1}$), la présence d'un maximum de rendement élevé (72%) pour une puissance définie (environ 700 W). Á débit élevé (1.33 $cm^3 \cdot s^{-1}$), les rendements, exprimés en fonction de la puissance, sont beaucoup plus bas que dans le premier cas, mais il croissent linéairement, la limite supérieur de la puissance étant imposée par la capacité de l'appareillage. Considérant le point à 300 W pour la courbe à faible débit et celui à $300 \times \frac{1.33}{0.47} = 850$ W pour la course à débit élevé, on constate que les rendements sont les mêmes, soit 42%. Dans les limites de l'observation, il semble que la limite au rendement est imposée par la puissance, dans le cas de l'hélium.

La figure 12 (tableau 3) montre les résultats, aux mêmes débits respectifs que précédemment, obtenus avec l'argon. Contrairement au cas précédent, le rendement augmente considérablement avec le débit, pour une même puissance, à partir de 350 W et plus. Si on considère que les agents de transfert d'énergie sont essentiellement l'argon et l'hélium excités ou ionisés, il peut exister un excédent d'énergie, dans le cas de l'argon, qui pourrait conduire à la formation de carbone comme le montrent les figures auxiliaires sur la figure 12. On notera, à ce sujet, l'absence de carbone dans le cas de l'hélium à faible débit, comme le montrent les figures auxiliaires de la figure 11. Outre l'énergie élevée transférée par les particules excitées d'hélium, une autre cause de rendement élevé dans le cas de ce gaz, tel que déjà mentionné précédemment, pourrait être le taux de diffusion élevé des particules polymérisantes dans ce gaz. Ceci se traduirait également par un moindre taux de dépôt de carbone.

5.3 Phases gazeuses - Analyse

5.3.1 Composition de l'effluent en fonction de E/p

5.3.1.1 Gaz diluant: Hélium

Les phases gazeuses ont été analysées au spectrographe de masse dans un certain nombre de cas inclus dans les figures 5 à 7 (argon) et 8 à 10 (hélium). Les résultats dépendant essentiellement de l'énergie des électrons, ils ont été exprimés en fonction de la variable composée E/p. On constate que, dans tous les cas traités, seuls trois composants apparaissent de façon décelable, soit le méthane, l'acétylène et l'éthylène.

Les variations de distance interélectrodes sont incluses dans la variable E/p et on considère séparément les résultats pour l'hélium et l'argon.

Conditions des essais:

pression: 10 Torr,

concentration de CH_4 dans

les mélanges Ar + CH_4 et He + CH_4 : 10%,

température de la cathode: Hélium: 2700 K

Argon: 2500 K,

longueur de la cathode de tungstène: 4 cm,

distance interélectrodes: 0.15, 0.25 et 0.4 cm.

La figure 13 (tableau 2) montre, pour l'hélium, les proportions molales de CH_4 , C_2H_4 et C_2H_2, par rapport à la somme CH_4 + C_2H_4 + C_2H_2, en fonction de E/p. On constate une décroissance de la concentration en éthylène et une croissance de la concentration en méthane tandis que la teneur en acétylène reste relativement constante, à un niveau faible (environ 5%). Étant donné que la présence de l'éthylène identifie l'existence de radicaux $CH_3\cdot$ (voir équation [4]) et, par conséquent de $CH\cdot$, on voit que l'augmentation de l'énergie des électrons diminue la contribution des radicaux à la formation du polymère. L'augmentation de la concentration en CH_4 avec l'augmentation d'énergie des électrons est conforme, d'une part, à l'énergie requise pour former CH_4^+ et, d'autre part, aux conséquences de la réaction [12] qui se produit avec des électrons lents, à la sortie de la cathode creuse, pour donner CH_4. Quant à l'acétylène, il apparaît soit comme un constituant qui se forme en faibles proportions, soit comme étape intermédiaire dans la formation d'éthylène par hydrogénation.

5.3.1.2 Argon

La figure 14 (tableau 3) montre la variation de composition de l'effluent en fonction de E/p, lorsque l'argon remplace l'hélium. On n'observe encore que la présence de trois constituants, soit le méthane, l'acétylène et l'éthylène. L'interpré-

tation des résultats s'effectue à l'aide d'arguments analogues à ceux utilisés pour la figure 13, les puissances en deça et au-delà des puissances utilisées amenant une instabilité de comportement des arcs obtenus. D'une manière générale, on peut injecter des puissances plus élevées dans le système de décharge d'arc à l'hélium et ceci a déjà été observée lors de résultats précédents exposés dans ce rapport. Pour $7 \leq E/p \leq 13$, on observe une augmentation de la concentration en éthylène, associée avec une diminution de la concentration en méthane, la présence d'acétylène étant très faible. L'effet radicalaire est alors dominant. Au-delà du maximum observé pour l'éthylène, pour E/p égal à 13, la concentration en éthylène diminue tandis que celles du méthane et de l'acétylène augmentent: les ions CH_4+ et $C_2H_2^+$ sont alors probablement formés, certains participant à la polymérisation et d'autres étant neutralisés pour donne le méthane et l'acétylène.

5.3.2 Effet de la vitesse d'écoulement des gaz dans la cathode

On a également procédé à l'analyse de la phase gazeuse relative aux essais sur l'influence de la vitesse d'écoulement des gaz dont les résultats apparaissent sur les figures 11 et 12. Les figures 15 A et 15 B (décrites sur le tableau 3) montrent les résultats obtenus pour l'hélium les débits étant respectivement [25 cm^3 hélium + 3 cm^3 CH_4 (S.T.P.)] / min ou 0.47 cm^3/s et [72 cm^3 hélium + 8 cm^3 CH_4 (S.T.P.)] / min ou 1.33 cm^3/s. Étant donné les conditions introduites par l'écoulement variable, on a préféré indiquer les résultats sous la forme de la composition gazeuse en fonction de la puissance introduite. Les constituants observables sont encore le méthane, l'éthylène et l'acétylène et la concentration initiale de CH_4 est de 10% dans tous les cas de débit. La figure 15A montre qu'à faible débit la teneur en éthylène baisse considérablement avec l'augmentation de puissance, tandis que la concentration en méthane s'élève. Dans ce cas, l'augmentation

d'énergie spécifique, ou W/cm^3CH_4, est suffisante pour augmenter la production de CH_4^+ au détriment des radicaux, avec augmentation correspondante de cet ion neutralisé, soit CH_4. La figure 15B montre qu'à haut débit la teneur en méthane baisse et la concentration en éthylène augmente lorsque la puissance augmente dans les mêmes limites que celles imposées pour les faibles débits. Dans ce cas (débit élevé), la puissance spécifique est plus faible que celle caractérisant les faibles débits. Le méthane contribue à former des radicaux et non des ions. Cette formation est favorisée par une augmentation de puissance et il en résulte l'allure des courbes observées.

Les figures 15C (tableau 3) et 15D (tableau 4) sont relatives aux résultats obtenus avec une composition Ar + CH_4 à 10% de CH_4, les débits étant respectivement 0.47 cm^3/s et 1.33 cm^3/s aux conditions S.T.P. À faible débit (figure 15C) ainsi qu'à haut débit (figure 15D), on constate une baisse de la concentration en éthylène, ainsi qu'une augmentation de la concentration en méthane lorsque la puissance utilisée augmente, les variations étant beaucoup plus importantes lorsque le débit est élevé. On peut considérer qu'aux faibles puissances, le milieu n'est pas suffisamment énergétique pour former des ions organiques et seuls apparaissent les radicaux. Lorsque la puissance augmente, des ions organiques sont formés au détriment des radicaux. Il en résulte les courbes obtenues.

5.4 Thermoémissivité

5.4.1 Variation de la surface émissive

L'objectif envisagé est l'évaluation de la variation de surface émissive au niveau de la cathode. Les expériences ont porté sur l'utilisation d'une cathode creuse munie d'un espace annulaire périphérique coaxial. La section annulaire est telle

que le mélange [(argon ou hélium) + méthane], qui s'écoule exclusivement dans l'espace annulaire, possède une vitesse linéaire égale à la vitesse linéaire d'écoulement, à débit égal, dans les cathodes à écoulement central telles qu'utilisées jusqu'à présent. Dans cette perspective, la surface de la cathode annulaire est pratiquement doublée par rapport à celle de la cathode à écoulement central et, par voie de conséquence, le flux d'électrons est également doublé à température de paroi égale. Dans ces conditions, on a également une augmentation corrélative de la concentration électronique au sein de la cathode creuse.

Conditions des essais

cathode investiguée: cathode annulaire en tungstène suivant la figure 15,
pression: 10 Torr,
concentration de CH_4 dans les mélanges Ar + CH_4 et He + CH_4: 25 cm^3 Ar ou He + respectivement 3 (10%), 6 (20%) cm^3 CH_4 ainsi que 30 cm^3 Ar ou He + 10 cm^3 CH_4 (25%), mesurés aux conditions STP,
distances interélectrodes: 0.15, 0.25 et 0.40 cm,
longueur de cathode: 4 cm.

Nous n'avons pu procéder à des essais impliquant des pressions plus élevées que celle mentionnée plus haut car, dans ces conditions, des dépôts de suie se produisaient dans l'espace annulaire et rendaient le fonctionnement de la cathode erratique. On constate également que la température moyenne de la paroi de cathode est d'environ 2100 K, tant pour l'argon que pour l'hélium. Cette température est sensiblement moins élevée que celles observées dans le cas d'une cathode en tungstène à écoulement central (dite axiale), que ce soit pour l'hélium (2700 K) ou pour l'argon (2500 K). Le voltage moyen diffère peu pour les 2 gaz utilisés, contraitement au cas d'un écoulement central. Nous avons tenté d'exprimer les résultats de rendement de polyméri-

sation en fonction de la variable composée E/p mais les résultats obtenus sont peu concluants et seule la représentation du rendement en fonction de la puissance injectée par cm^3 (STP) de méthane conduit à des courbes significatives. Il est possible que le voisinage des deux parois émissives modifie les champs électriques à l'intérieur de la cathode. Ces champs n'ont, dès lors, plus de relation directe avec le champ tel que déterminé lors des essais. La mesure de la puissance n'est pas altérée par les variations de champ mentionnées et cette variable (puissance) parait donc intéressante à utiliser.

La figure 16 (tableau 4) montre les variations de rendement de polymérisation, en présence d'argon, en fonction de la puissance par cm^3 de méthane ($kW \cdot cm^{-3}$) et pour des distances interélectrodes de respectivement 0.15, 0.25 et 0.40 cm (courbes 3, 2, 1). On constate une croissance de rendement avec l'énergie, pour tous les cas de distances interélectrodes, la distance de 0.25 cm (courbe 2), présentant un taux maximum de croissance et un rendement élevé, de l'ordre de 75%, pour une puissance spécifique de 0.17 $kW \cdot cm^{-3}$. Ces résultats sont nettement supérieurs à ceux obtenus pour une cathode creuse à écoulement axial (courbe no 4), telle qu'utilisée dans les essais précédents. On peut supposer par extrapolation de la courbe 2, qu'une injection supplémentaire d'énergie spécifique, conjuguée avec une consolidation de la cathode, pourrait permettre un rendement encore amélioré. On conclut qu'il y a intérêt à optimiser les surfaces cathodiques dans le cas de l'argon. La figure 17 (tableau 4) illustre les résultats obtenus pour des conditions similaires mais en remplaçant l'argon par l'hélium. La courbe 1 inclut tous les cas de distances interélectrodes relatifs à la cathode annulaire. La courbe 2 présente des résultats obtenus avec une électrode axiale et une distance interélectrodes optimale. La courbe 1 indique des rendements nettement plus faibles que les résultats correspondants de la courbe 2. Les énergies spécifiques utilisées sont manifes-

tement trop faibles pour obtenir une densité suffisamment élevée d'atomes d'hélium excité. L'allure de la courbe 1 obtenue aux énergies spécifiques les plus élevées utilisées montre clairement qu'une augmentation subséquente d'énergie spécifique pourrait augmenter le rendement dans le cas de la cathode annulaire et probablement dépasser les résultats correspondants obtenus pour la cathode à écoulement axial. Pour atteindre ce résultat, il faudrait modifier la cathode annulaire en vue de pouvoir utiliser des puissances accrues.

5.4.2 Influence du métal constituant la cathode. Thermoémissivité

5.4.2.1 Tantale

On a utilisé une cathode de tantale à écoulement axial, en tous points semblable à la cathode en tungstène à écoulement axial, la température cathodique d'opération étant pratiquement la même dans les deux cas. La distance interélectrodes a été fixée à 0.25 cm.

La figure 18 (tableau 4) montre la variation du rendement, en fonction de E/p, pour une cathode de tantale (courbe 1) et un mélange Ar + CH_4 à 10% de CH_4 [25 cm^3 Ar + 3 cm^3 CH_4 (STP)]. On constate une augmentation du rendement lorsque l'énergie des électrons croît. Si on compare ces résultats à ceux obtenus avec une cathode de tungstène, utilisée dans les mêmes conditions, on observe (courbe 2), une évolution inverse dans le cas de cette dernière, le rendement diminuant avec l'augmentation d'énergie des électrons. Par contre, l'utilisation d'un mélange Ar+CH_4 à 25% de CH_4 [30 cm^3 Ar + 10 cm^3 CH_4 (STP)] conduit à une évolution parallèle (courbe 3) à celle obtenue pour le tantale dans le cas de la courbe 1. Les courbes 2 et 3 relatives au tungstène suggèrent qu'une augmentation de concentration en CH_4 permet une répartition de l'énergie des électrons telle que l'énergie cédée à CH_4 est

inférieure à celle conduisant, par exemple, à la formation de carbone. Le mécanisme de répartition d'énergie peut alors conduire à une augmentation de concentration en CH, promoteur de polymérisation. Les propriétés du tantale sont relativement proches de celles du tungstène, la fonction de travail ϕ (4.5 eV) de ce dernier ne différant que de 0.5 eV de celle du tantale (4.0 eV). On peut alors supposer que le tantale est le siège de réactions catalysées en surface, plus importantes que dans le cas du tungstène qui absorbent l'excédent d'énergie des électrons pour donner lieu à la formation de promoteurs. Il en résulterait la courbe continûment croissante 1, que l'on ne rencontre pas dans le cas du tungstène quand on utilise un mélange gazeux à 10% de CH_4.

5.4.2.2 Solution solide Tungstène-Platine à 19% de Platine

Afin d'obtenir une cathode ayant une fonction de travail nettement distincte de celle caractérisant une cathode de tungstène, on a procédé suivant la méthode indiquée en 4.3. On a ainsi obtenu une cathode constituée par une solution solide W-Pt à 19% Pt dont la fonction de travail a été obtenue en conformité avec la description donnée en 4.3.2.

Une décharge d'arc a été établie avec la cathode W-Pt fabriquée, en présence d'argon seulement. Les caractéristiques suivantes ont été relevées: voltage total 16 V; ampérage total 17.1 A; distance interélectrodes 0.25 cm; surface cathodique active totale $2.51 \times 10^{-4} m^2$, le diamètre intérieur de la cathode mesurant 4 mm, avec une longueur cathodique active de 1 cm; lecture au pyromètre, à 650 nm: 2600 K(T_B); température du four cathodique auxiliaire (considéré comme un corps noir): 2400 K(T_F).

La température réelle de la cathode est obtenue à partir de l'équation [26], l'émissivité ε_{650} ayant été déterminée dans la section 4.3.1 et trouvée égale à 0.40. On trouve une température

de cathode réelle T_c de 2900 K. Le courant positif est calculé à partir de l'équation de charge d'espace [27] dans laquelle V_c peut être assimilé au premier potentiel d'ionisation de l'argon (15.8 eV). Lorsque λ_c est évalué à la température de paroi (2900 K) et à une pression de 1.33 kPa (10 Torr), on trouve $\lambda_c = 1.17 \times 10^{-5}$ m. L'équation [27] donne alors $j_p = 2.54 \times 10^4$ A·m^{-2} et le courant positif total pour la cathode s'écrit Ip = $2.54 \times 10^4 \times 2.51 \times 10^{-4}$ ou 6.4 A. Le courant thermoémissif s'écrit I_e = 17.1-6.4 = 10.7 A. On peut alors calculer la fonction de travail ϕ_{W-Pt} à partir de l'équation [29]. On trouve ϕ_{W-Pt} = 6.3 eV, si on néglige les pertes de chaleur par conduction, les gains de chaleur par collision des métastables avec la cathode et en considérant que les pertes par rayonnement ne se produisent qu'à l'extérieur de la cathode. La valeur ϕ_{W-Pt} = 6.3 eV est proche de celle trouvée pour le platine dans la littérature (5).

La figure 19 (tableau 4) illustre les résultats comparatifs obtenus à l'aide d'une cathode de tungstène et d'une cathode constituée par une solution solide tungstène-platine contenant 19% de platine et opérant dans les mêmes conditions que la première. Le rendement de polymérisation est exprimé en fonction de E/p; les courbes 1 et 3 sont relatives à la cathode platinée, utilisée avec des concentrations gazeuses de respectivement 10 et 25% en méthane. Les courbes 2 et 4 représentent des situations équivalentes relatives à une cathode en tungstène pur. La courbe 1 montre les rendements élevés atteints pour de faibles valeurs de E/p et 10% de CH_4, dans le cas d'une cathode W-Pt, le rendement décroissant lorsque E/p augmente. Des rendements élevés, quoique moindres, sont également obtenus pour une concentration de 25% en CH_4 (courbe 3). Dans ce dernier cas, le rendement croît lorsque E/p augmente, indiquant que des électrons d'énergie croissante sont requis pour augmenter la conversion de CH_4 en CH· lorsque la concentration en CH_4 augmente dans le mélange Ar+CH_4 utilisé. Une cathode de tungstène utilisée dans les mêmes conditions de tempé-

rature et de concentration en CH_4 donne lieu à des rendements substantiellement moins élevés pour des valeurs de E/p respectivement inférieures à 10 (10% CH_4) et supérieures à 15 (25% CH_4) les rendements pour $10 < E/p < 15$ étant les plus faibles dans les deux cas de cathodes. Les résultats observés semblent être en contradiction avec les propriétés thermoémissives des métaux considérés. En effet, l'équation de Richardson, pour un métal thermoémissif donné, s'écrit:

$$j_e = CT^2 \exp(-\phi/kT) \qquad [35]$$

ou C est une constante ($A \cdot m^{-2} \cdot T^{-2}$), T est la température (K), ϕ est la fonction de travail pour le métal (eV) et k est la constante de Boltzmann ($eV \cdot K^{-1}$). Étant donné, d'après ce qui a été trouvé précédemment, que $\Phi_{W\text{-}Pt} \cong \phi_{Pt}$, on peut considérer que la solution solide W-Pt se comporte comme le platine et $C_{W\text{-}Pt} \cong C_W$. D'après la référence (5), $C_{Pt} = 1.7 \times 10^8$, $C_W = 60 \times 10^4$, $\phi_W = 4.4$ et on a trouvé que $C_{W\text{-}Pt} = 6.3$ eV. On peut alors calculer le courant thermoémissif à 2900 K (température des cathodes creuses) dans le cas de W-Pt, soit $j_{W\text{-}Pt}$, et pour W, soit j_W. On trouve alors que $j_{W\text{-}Pt}/j_W = 0.14$. Étant donné que, pour une valeur donnée de E/p, la vitesse de dérive des électrons devrait être similaire dans les deux cas, on devrait s'attendre à une concentration plus faible en électrons dans le cas de la cathode W-Pt et, par conséquent, à un taux de formation plus faible d'initiateurs de polymérisation. Ceci est en contradiction avec les résultats observés. Le radical CH· étant l'initiateur de polymérisation le plus communément observé lors de la décomposition du méthane dans un champ électrique à intensité élevée (28, 29), on a procédé à une évaluation spectroscopique de la présence de ce radical dans des cathodes creuses de tungstène et de tungstène platiné fonctionnant dans les mêmes conditions. Les résultats sont décrits dans la section 5.6.

5.5 Phases gazeuses. Analyse

5.5.1 Cathode creuse en tantale

La figure 20 (tableau 4) montre la variation de composition de la phase gazeuse, pour les cas de la figure 18, en fonction de E/p, le mélange gazeux initial contenant Ar+10% CH_4. Si on compare les résultats avec ceux obtenus pour une cathode de tungstène (figure 14), les conditions opératoires étant identiques, on constate une différence essentielle: dans le cas du tungstène, la concentration de l'éthylène passe par un maximum et celle du méthane par un minimum lorsque E/p croît, tandis que l'inverse se produit pour la cathode de tantale. Le cas du tungstène a été discuté dans la section 5.1.3, la situation observée ayant été attribuée à la formation de CH_4^+ pour E/p élevé, suivi de la réaction de neutralisation générant CH_4 si bien que la concentration de l'effluent augmente pour CH_4. La variation négative de CH_4 (positive pour C_2H_4) dans le cas de la cathode de tantale, lorsque E/p augmente au-delà de 12, pourrait être attribuée à un effet catalytique de surface, qui absorberait l'énergie excédentaire des électrons pour conduire à la formation de radicaux du type CH· dont une partie serait convertie en éthylène tandis que l'autre contribuerait à l'augmentation du rendement en polymère. Ces conclusions confirment, en bonne partie, les résultats observés pour le tantale à la Figure 18 (courbe 1), du moins en ce qui concerne la partie ascendante de la courbe 3 à la figure 20. L'existence de concentrations élevées en C_2H_4 pour des faibles valeurs de E/p pourrait résulter de l'absence d'électrons suffisamment énergétiques. Les collisions électron-CH_4 se limiteraient à la réaction suivante:

$$CH_4 + e \rightarrow CH_2 + H_2 + e \qquad [36]$$

$$CH_2 + CH_2 \rightarrow C_2H_4 \qquad [37]$$

augmentant ainsi la concentration en éthylène. La contribution de [36] décroîtrait avec l'augmentation d'énergie des électrons. Une telle réaction ne peut se produire entièrement dans la phase gazeuse car elle n'est observée que dans le cas du tantale. On en conclut que la réaction [36] en est une de surface, impliquant ce métal.

5.5.2 Cathode creuse en W-Pt

La figure 21 (tableau 5) montre l'évolution de la composition de l'effluent, en fonction de E/p, dans le cas d'une cathode constituée par W + 19% Pt, le gaz initial contenant Ar+10%CH_4. Les conditions opératoires sont identiques à celles utilisées dans le cas de la figure 19. Un raisonnement similaire à celui exposé en 5.5.1 pour le tantale mène à la conclusion que la cathode W-Pt pourrait être également le siège d'effets catalytiques impliquant l'intervention de CH· dans une mesure beaucoup plus importante que dans le cas du tantale, comme en témoigne la courbe d'évolution de l'éthylène sur la figure 21. En effet, les concentrations en C_2H_4 sont, dans ce dernier cas, beaucoup plus importantes, pour de faibles valeurs de E/p, que dans le cas du tantale (figure 18).

5.5.3 Cathode annulaire en tungstène

La figure 22 (tableau 5) montre la composition de l'effluent correspondant à 10% CH_4 dans un mélange Ar + CH_4. Les points correspondants apparaissent implicitement sur la figure 16 (tableau 4), les conditions opératoires étant identiques. On observe, sur la figure 22, des concentrations élevées en éthylène et faibles en méthane aux faibles valeurs de E/p. D'après ce qui a été vu précédemment, les effets catalytiques ne semblent pas prépondérants en ce qui concerne le tungstène. Cependant, la courbe 3 (éthylène) et la courbe 1 (méthane) ont des comportements relativement similaires à ceux observés pour le composé W + Pt.

Ceci peut être attribué à la concentration plus élevée d'électrons *thermoémissifs, dans le cas de la cathode* annulaire, ce qui favorise les collisions CH_4 électrons et, par voie de conséquence, la formation de radicaux dont une partie se transforme en éthylène. Lorsque E/p augmente, on assiste probablement à la formation de CH_4^+ dont une partie est transformée en CH_4. D'où l'allure des courbes apparaissant à la figure 22. La figure 23 (tableau 5) montre la composition de l'effluent pour une concentration de 10% CH_4 dans un mélange hélium, les points expérimentaux étant implicitement inclus dans la figure 17. On voit que l'évolution des courbes concentrations - E/p est la même que dans le cas de l'argon. En effet, le méthane (courbe 1) et l'éthylène (courbe 3) croissent et décroissent respectivement lorsque E/p augmente, tandis que la concentration de l'acétylène (courbe 2) reste faible dans les deux cas. On explique cette évolution comme dans le cas de l'argon: une augmentation de E/p, conjuguée avec une concentration élevée en électrons (d'origine thermoémissive), entraîne la formation de CH_4^+, préférentiellement à CH·, tandis qu'une partie de CH_4^+, est neutralisée à la sortie de la cathode, l'autre partie générant des radicaux CH·. Il en résulte l'aspect des courbes contenues dans la figure 23.

5.6 Diagnostic spectroscopique de la cathode creuse

La section 4.2 expose la théorie et les méthodes de calcul et donne les références nécessaires. Il y a lieu de noter qu'il a été impossible d'effectuer des essais spectroscopiques dans des conditions différentes de celles renseignées dans le cadre du présent travail. Une augmentation de pression, de concentration en CH_4 rendent les lectures difficiles et aléatoires. D'autre part, le temps requis pour les mises au point nécessaires et le nombre d'essais d'orientation requis n'ont pas permis d'obtenir des résultats plus nombreux que ceux consignés dans le tableau 10. Ils sont cependant suffisants pour tirer des conclusions intéressantes.

Le rapport R1 décrit (section 4.2.3.4) la méthode d'étalonnage et les moyens utilisés pour l'obtention de l'intensité d'émission d'une raie spectroscopique. Un processus identique a été utilisé dans la présente étude. Les conditions opératoires étaient les suivantes: mélange gazeux initial Ar+CH_4 à 10% CH_4; débit [25 cm^3 Ar+3$cm^3$$CH_4$] / min; pression: 10 Torr (1.33 kPa); courant électrique: 15A.

Tel qu'indiqué dans la section 4.2, on a d'abord vérifié l'état d'équilibre thermodynamique du milieu. Les composantes du spectre de rotation ont été déterminées pour la bande $A^2\Delta \rightarrow X^2\pi$ en se limitant à la branche R(0,0) avec $K' \geq 11$. Une représentation typique de la branche R est montrée à la figure 24. L'intensité d'une ligne d'émission est donnée par l'équation [14] dans laquelle les constantes sont disponibles ou calculables à l'aide des références données dans la section 4.2. En utilisant les intensités mesurées et l'expression de l'équation [14], on obtient une ligne de Boltzmann représentée à la figure 25. Étant donné que la ligne est une droite, on conclut que l'équilibre thermodynamique définit la distribution des niveaux d'énergies rotationnelles et on obtient une température rotationnelle calculée à partir de la pente trouvée, soit 3800 K.

Se référant encore à la section 4.2, on obtient la température d'excitation à partir de l'équation [20]. Les valeurs numériques sont données par les références indiquées. L'intensité d'émission pour la bande totale $A^2\Delta \rightarrow X^2\pi$ est reliée à une ligne d'émission rotationnelle déjà calculée et peut donc être calculée suivant l'équation [21], à l'aide des équations [22] et [23]. Quant à l'intensité intégrée totale de la bande pour la transition $C^2\Delta \rightarrow X^2\pi$ (0,0), soit I_{314}, elle est égale à deux fois l'intensité d'émission de la branche totale Q(0,0) qui peut être obtenue par intégration directe à partir de la Figure 26. On peut ainsi obtenir la température d'excitation, soit T_{exc}. On peut également

calculer la valeur de la population CH· au niveau excité $A^2\Delta$ pour la séquence (0,0). Enfin, on obtient la concentration de la population CH· au niveau fondamental pour la séquence (0,0), soit $N^{X^2\pi}$, à partir de l'équation [25] et d'informations spectroscopiques disponibles dans la littérature. On notera que la majorité des particules CH· se retrouvent à l'état fondamental (28) et que les calculs décrits conduisent donc à la détermination de la concentration en CH· du milieu investigué. Le tableau 10 résume les résultats obtenus et montre que la concentration des particules CH· dans une cathode creuse platinée est environ 5 à 10 fois plus élevée que dans une cathode creuse équivalente mais en tungstène platiné. Ces résultats pourraient expliquer les rendements de polymérisation supérieurs obtenus avec une cathode en tungstène platiné.

6. ANALYSE DU POLYMÈRE. SPECTROMÉTRIE INFRAROUGE

Appareil Beckman Acculab 10

Le polymère a été broyé avec KBr et comprimé en pastilles. Une cinquantaine d'échantillons ont été soumis à l'analyse et les résultats apparaissent sur les tableaux 7, 8 et 9. Ils ont été obtenus pour différentes conditions opératoires. On observe une forte absorption due au groupement $-CH_2-$ dans la plupart des cas et une absorption variant de faible à fort, due aux groupements C-H et C-C, dans pratiquement tous les cas. Dans le cas du tungstène platine, on observe une faible absorption pour OH, C-H, C-C et C=C, l'absorption n'ayant pas été détectée pour d'autres liaisons, ce qui semble difficilement explicable. La présence d'oxygène se manifeste sous la forme de différentes liaisons, sans qu'il soit possible de dire si l'oxygène a été introduit dans le réacteur ou à l'extérieur de ce dernier. Il est bien connu que l'absorption d'eau, d'oxygène et d'azote s'effectue très facilement dans le polymère formé et que le dégazage de matières orga-

niques volatiles se fait spontanément dans le temps lorsqu'un échantillon est exposé au milieu ambiant, dans les conditions ordinaires.

7. PRODUCTION DE 1 g DE PRODUIT

Cette quantité de produit a été envoyée au MER pour fin d'analyses diverses. Elle était constituée de la manière suivante: 50% fabriqués en présence d'argon et 50% en présence d'hélium dans la décharge électrique.

Pour la fabrication, on a choisi les conditions opératoires optimales déterminées au cours des essais, à savoir:

pression: 10 Torr,
distance interélectrodes:
argon: 0.25 cm,
hélium: 0.40 cm,
concentration volumique de CH_4 en mélange
avec l'argon ou l'hélium: 10%
débit d'argon ou d'hélium: 25 $cm^3 \cdot min^{-1}$ (STP),
débit de méthane: 3 $cm^3 \cdot min^{-1}$ (STP),
valeur de E/p:
(argon + CH_4): 9.5 $V \cdot cm^{-1} \cdot Tor^{-1}$,
(hélium + CH_4): 11.3 $V \cdot cm^{-1} \cdot Tor^{-1}$,
ampérage: 12A,
rendement moyen: 65% (moles CH_4 converties en produit/moles CH_4 initiales).

Un cycle de fonctionnement avait une durée de 10 min. à la fin duquel on obtenait environ 12 mg de produit.

L'opération totale a requis 84 cycles à raison de 3 cycles par jour, soit 28 jours ouvrables, ou environ 1 1/2 mois.

Le voltage et l'ampérage étaient maintenus constants à ± 3% près et la masse recueillie variait de ± 5%. Les débits de gaz étaient constants à ± 2%.

8. CONCLUSIONS

Les points saillants qui se dégagent de cette étude sont:

1) Pour des concentrations de l'ordre de 10% en CH_4 et un débit de 0.47 $cm^3 \cdot s^{-1}$, on constate une augmentation de rendement optimal en polymère d'environ 65% ainsi qu'un dépôt négligeable de carbone quand on remplace l'argon par l'hélium pour la décharge d'arc en cathode creuse.

2) Il existe des conditions optimales de fonctionnement de cathode creuse, conduisant à la formation d'un champ électrique de force optimale. Si le champ est trop élevé, il conduit à des réactions secondaires telles, par exemple, la décomposition des espèces en carbone et hydrogène; s'il est trop faible, l'énergie des électrons est insuffisante pour générer des particules excitées nécessaires à la formation de promoteurs de polymérisation.

3) Dans le cas de l'argon contenant 10% de CH_4, et à partir d'un certain seuil de puissance, le rendement de polymérisation augmente lorsque la vitesse d'écoulement du gaz dans la cathode augmente, pour une même puissance mise en oeuvre. Cette situation résulte probablement de processus d'énergie de transfert qui sont favorablement modifiés.

4) Il y a intérêt à optimiser les surfaces cathodiques. Lors d'essais effectués avec un mélanger Ar+CH_4 à 10% de CH_4, on a obtenu jusqu'à 75% de rendement de polymérisation.

5) Les résultats obtenus dépendent du métal dont la cathode creuse est constituée. Il semble que divers métaux, à des degrés divers, jouent un rôle catalytique de surface dans les processus cathodiques engagés. Les résultats obtenus avec le tungstène platiné et, dans une moindre mesure, avec le tantale, inclinent à croire qu'il se produit un phénomène de catalyse de surface durant le fonctionnement de la cathode. Cette hypothèse est étayée par des observations spectroscopiques effectuées sur une cathode de tungstène platiné. On constate, en effet, que la concentration de radicaux CH· à l'intérieur de la cathode platinée, est environ 5 à 10 fois plus élevée qu'à l'intérieur d'une cathode équivalente de tungstène, toutes choses égales d'ailleurs.

9. RECOMMANDATIONS

9.1 Extension des objectifs

Étant donné que l'utilisation possible du méthane ne se limite pas à sa conversion directe en hydrocarbure liquide ou solide, mais également à son incorporation à des produits existants (hydrocarbures lourds, brais etc), on peut suggérer les orientations suivantes. Elles impliquent l'utilisation de la cathode creuse en tant que générateur de radicaux organiques.

9.1.1 Modification de l'alimentation de la cathode creuse

Les diagrammes d'équilibre pour le système carbone-hydrogène montrent que les produits de réaction (phase homogène ou hétérogène et température de 200 - 4000 K) dépendent essentiellement du

rapport carbone-hydrogène et de la température. Il est possible que la variation de ces paramètres entraîne la formation de radicaux différents, faisant apparaître des modifications de structure pour le polymère formé à la surface refroidie du réacteur.

9.1.2 Exposition directe d'hydrocarbures paraffiniques aux produits de réaction de la cathode creuse.

On peut imaginer le processus suivant:

1o) Abstraction:

$$C_n H_{2n+2} + H^* \rightarrow C_n H^*_{2n+1} + H_2$$

2o) Réaction avec CH^* ou un radical plus complexe:

$$C_n H^*_{2n+1} + CH^* \rightarrow C_{n+1} H_{2n+2}$$

3o) $C_{n+1} H_{2n+2}$ subit les processus d'abstraction et de réaction identiques à ceux décrits en 1o) et 2o). De cette manière, on obtient un hydrocarbure enrichi en C et appauvri en H et on évolue vers un pyrocarbone en brai qui sont des produits en demande dans l'industrie pétrolière.

9.1.3 Effets radicalaires et photochimiques

On choisira les conditions d'essais les plus significatives des expériences précédentes et l'hydrocarbure initial sera isolé du milieu ambiant par une plaque de quartz. On pourra ainsi évaluer l'influence de l'effet photochimique généré par l'arc électrique, s'il existe un tel effet.

10. REMERCIEMENTS

Le présent travail a pu être réalisé grâce à l'octroi du contrat No 37ST-23440-5-9233 accordé par le Ministère fédéral des Approvisionements et Services, pour le compte du EMR (Canmet). L'auteur a beaucoup apprécié la collaboration de M. Gilles Jean, délégué scientifique du EMR (Canmet) pour le projet.

11. BIBLIOGRAPHIE

1. C.M. Ferreira, J.L. Delcroix, Le Journal de Physique, 36 1233 (1975).

2. U. Carmi, A. Inspektor, R. Avni, Plasma Chem. and Plasma Process., 1, 233 (1981).

3. P. Meubus, ''Conversion du méthane en essence automobile par réactions en cathode creuse'' Contrat MAS1ST84-00189 (1986).

4. J.E. Penick, W. Lee and J. Maziuk, Chemical Reaction Engineering, American Chemical Society, pp. 20-45 (1983).

5. H. Cobine, Gaseous Conductors, Dover Publications, New York, p. 109 (1958).

6. J.L. Blanchet, J.R. Parent and P.A. Courtois, Can. J. Chem. Eng., 45, 264 (1967).

7. A.P. Bois d'Enghien, J. Vrebosch et A. Van Tiggelen, Bulletin de la Société Chimique de France, 6, 2315-2320 (1968).

8. J.R. Barker, D.G. Keil, J.V. Michael and D.T. Osborne, J. Chem. Phys., 52, 2079 (1970).

9. R.J. Jensen, A.T. Bell, and D.S. Soong, Plasma Chem., Plasma Process, 3, 139 (1983).

10. A. Brunet, Revue Phys. Appl., 12, 1105 (1977).

11. J.B. Hasted, Physics of Atomic collisions, Butterworth, London (1964).

12. A.G. Gaydon, The Spectroscopy of Flames, Chapman and Hall Ltd, London, p. 116 (1957).

13. J. Kovacs, Rotational Structures in the Spectra of Diatomic Molecules, Akademia. Ikiado, Budapest (1969).

14. L. Gerö, Z. Physics, 118, 27 (1941).

15. E. Fagerholm, Ark. Mat. Astron. Phys., 27A, 19 (1940).

16. W.H. Smith, J. Chem. Phys., 54, 1384 (1971).

17. G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. 1, Van Nostrand Peinhold Co. (1950).

18. M.J. Linevsky, J. Chem. Phys., 47, 3485 (1967).

19. E.H. Fink, K.H. Welge, J. Chem. Phys., 47, 3485 (1967).

20. R.W. Ladenburg, B. Lewis, R.N. Pease, H.S. Taylor, Editors, Physical Measurements in GAs Dynamics and Combustion, Vol. IX, Princeton University Press, Princeton, New Jersey, 501 (1954).

21. ASM Handbook Committee, Metallography, Structures and Phase Diagrams, American Society for Metals, 8th Edition, Vol. 8, p. 331 (1973).

22. Y.S. Touloukian, D.P. Dewitt, Thermal Radiative Properties, IFI/Plenum, New York pp. 542, 802 (1970).

23. S. Seely, Electronic Engineering, McGraw Hill, New York, p. 11 (1956).

24. H. Cobine, Gazeous Conductors, Dover Publications, New York, pp 302-303.

25. Ibid, p. 76

26. Techniques and application of plasma chemistry, Edited by J.R. Hollahan and A.T. Bell, pp. 1-54, John Wiley & Sons, New York, N.Y. (1974).

27. Plasma Chemistry of Polymers, Edited by Mitchell Shen, Marcel Dekker Inc., New Yrok, N.Y. (1976).

28. H. Lange, Polish Journal of Chemistry, 55 p. 897 (1981).

29. A. Szemanski, H. Lange, Bulletin de l'Académie Polonaise des Sciences, XVII, 9, 717 (1979).

TABLEAU I - LISTE DES ESSAIS * (1 à 19)

ESSAI No	RELATION ESSAIS-FIGURES	MÉLANGE GAZEUX INITIAL (CONDITIONS S.T.P.) NATURE DU DILUANT	DÉBIT DE CH_4, C_{CH_4}, mmol/min	DÉBIT cm³/min DILUANT	DÉBIT cm³/min CH_4	%CH_4	CONDITIONS DE LA DÉCHARGE NATURE DE LA CATHODE	DISTANCE INTER-ÉLECTRODES, cm	VOLTAGE, V	AMPÉRAGE, A	PUISSANCE, W	TEMPÉRATURE DE LA CATHODE K	E/p V/cm-Torr	PRODUITS DE LA RÉACTION** PRODUIT DÉPOSÉ H_{CP}, µg/min	PRODUIT DÉPOSÉ $H_{CP}(1-\frac{1.57}{13.57})/12$ ÉQUIVALENT mmol/min CH_4	CARBONE DÉPOSÉ H_{CA}, µg/min	CARBONE DÉPOSÉ $H_{CA}/12$ ÉQUIVALENT mmol/min CARBONE	RENDEMENT % $100\,H_{CP}(1-\frac{1.57}{13.57})/12\,C_{CH_4}$	COMPOSITION RELATIVE DE LA PHASE GAZEUSE % CH_4	C_2H_2	C_2H_4
1		Ar	0.134	25	3	10	W axial	0.40	25	14.2	355	2500	6.3	0.75	0.055	0.15	0.013	41.3	***		
2		Ar	0.134	25	3	10	W axial	0.40	28	9.0	252	2500	7.0	0.69	0.051	0.25	0.021	38.0	29	2	69
3		Ar	0.134	25	3	10	W axial	0.40	25	16.0	400	2500	6.3	0.82	0.061	0.25	0.021	45.0	24	0	76
4	Figure 4: Essais 1 à 11	Ar	0.134	25	3	10	W axial	0.40	30	10.0	300	2500	7.5	0.70	0.052	0.25	0.021	38.3	26	0	74
5		Ar	0.134	25	3	10	W axial	0.40	33	14.2	469	2500	8.3	0.80	0.060	0.50	0.042	44.0	27	3	70
6		He	0.134	25	3	10	W axial	0.40	53	16.0	848	2700	13.3	1.0	0.074	0	0	55.0	34	0	66
7		He	0.134	25	3	10	W axial	0.40	32	8.0	256	2700	8.0	0.95	0.070	0	0	52.2	24	6	70
8	Figure 5: Essais 12 à 17	He	0.134	25	3	10	W axial	0.40	37	8.0	306	2700	9.3	0.85	0.063	0	0	46.0	23	8	69
9		He	0.134	25	3	10	W axial	0.40	45	15.0	675	2700	11.3	1.36	0.10	0	0	74.8	38	2	60
10		He	0.134	25	3	10	W axial	0.40	53	15.0	795	2700	13.3	1.20	0.09	0	0	67.2	33	1	66
11		He	0.134	25	3	10	W axial	0.40	46	12.0	552	2700	11.5	1.10	0.08	0	0	60.5	38	2	60
12	Figure 6: Essais 18 à 21	Ar	0.134	25	3	10	W axial	0.15	20	10.0	200	2500	13.3	0.65	0.048	0.40	0.033	35.8			
13		Ar	0.134	25	3	10	W axial	0.15	24	17	408	2500	16.0	0.60	0.033	0.37	0.031	33.0	35	2	63
14		Ar	0.134	25	3	10	W axial	0.15	26	11	286	2500	17.3	0.75	0.055	0.55	0.046	41.3			
15		Ar	0.134	25	3	10	W axial	0.15	25	15	375	2500	16.6	0.75	0.055	0.50	0.042	41.3	33	6	61
16	Figure 7: Essais 5,6,7,8,15	Ar	0.134	25	3	10	W axial	0.15	30	12	360	2500	20.0	0.70	0.052	0.60	0.050	38.5	31	8	61
17		Ar	0.134	25	3	10	W axial	0.15	33	13	429	2500	22.0	0.50	0.037	0.60	0.050	27.5			
18		Ar	0.134	25	3	10	W axial	0.25	24	16	384	2500	9.6	1.00	0.070	0.40	0.033	55.0	20	2	78
19		Ar	0.134	25	3	10	W axial	0.25	35	8	280	2500	14.0	0.60	0.044	0.60	0.044	33.0	17	5	78

REMARQUES

* Conditions générales pour les essais de 1 à 124: Pression: 10 Torr; longueur de cathode: 4 cm.

** Le terme 1.57 est le rapport pondéral hydrogène/carbone pour le polymère.

*** Les traits horizontaux indiquent qu'il a été impossible d'enregistrer les mesures, pour des raisons de défauts mécaniques ou autres.

TABLEAU 2. LISTE DES ESSAIS (20 à 42)

ESSAI No	RELATION ESSAIS-FIGURES	MÉLANGE GAZEUX INITIAL (CONDITIONS S.T.P.) NATURE DU DILUANT	DÉBIT DE CH_4, C_{CH_4}, mmol/min	DÉBIT cm³/min DILUANT	DÉBIT cm³/min CH_4	$\%CH_4$	CONDITIONS DE LA DÉCHARGE NATURE DE LA CATHODE	DISTANCE INTER-ÉLECTRODES, cm	VOLTAGE, V	AMPÉRAGE, A	PUISSANCE, W	TEMPÉRATURE DE LA CATHODE K	E/p V/cm-Torr	PRODUITS DE LA RÉACTION** PRODUIT DÉPOSÉ N_{CP} mg/min	PRODUIT DÉPOSÉ $N_{CP}(1-\frac{1.57}{13.57})/12$ équivalent mmol/min CH_4	CARBONE DÉPOSÉ N_{CA} mg/min	CARBONE DÉPOSÉ $N_{CA}/12$ équivalent mmol/min CARBONE	RENDEMENT % $100\,N_{CP}(1-\frac{1.57}{13.57})/12\,C_{CH_4}$	COMPOSITION RELATIVE DE LA PHASE GAZEUSE % CH_4	C_2H_2	C_2H_4
20		Ar	0.134	25	3	10	W axial	0.25	32	8	256	2500 K	12.8	0.50	0.037	0.40	0.033	27.5			
21		Ar	0.134	25	3	10	W axial	0.25	25	10	250	2500 K	12.4	0.50	0.035	0.50	0.042	24.8			
22		He	0.134	25	3	10	W axial	0.15	50	14.5	725	2500 K	33	1.0	0.074	0.10	0.008	55.0	45	1	54
23	Figure 8: Essais 22 à 26	He	0.134	25	3	10	W axial	0.15	50	12.5	625	2700 K	33	0.85	0.063	0.10	0.008	46.8			
24		He	0.134	25	3	10	W axial	0.15	55	11.0	605	2700 K	37	0.90	0.066	0.10	0.008	49.5	45	2	53
25		He	0.134	25	3	10	W axial	0.15	50	15	750	2700	33.3	1.00	0.074	0.15	0.013	55.0	46	0	54
26		He	0.134	25	3	10	W axial	0.15	26	13.5	351	2700	17.3	0.80	0.059	0.12	0.010				
27		He	0.134	25	3	10	W axial	0.25	65	15	975	2700	26.0	1.10	0.081	0.10	0.008	60.5	56	1	43
28	Figure 9: Essais 27 à 30	He	0.134	25	3	10	W axial	0.25	60	12.5	150	2700	24.0	0.95	0.07	0.30	0.025	52.3	31	7	62
29		He	0.134	25	3	10	W axial	0.25	55	10	550	2700	22.0	0.90	0.066	0.10	0.008	49.5			
30		He	0.134	25	3	10	W axial	0.25	36	10	360	2700	14.6	0.80	0.059	0.20	0.017	44.0	28	8	64
31		He	0.357	72	8	10	W axial	0.40	70	13	910	2700	17.5	2.20	0.162	0.90	0.075	45.4	50	10	40
32		He	0.357	72	8	10	W axial	0.40	70	14	980	2700	17.5	2.10	0.155	1.40	0.117	43.4	67	4	29
33	Figure 10: Essais 6 à 11	He	0.357	72	8	10	W axial	0.40	65	14	910	2700	16.3	2.0	0.147	1.70	0.142				
34		He	0.357	72	8	10	W axial	0.40	55	12.5	688	2700	13.8	1.90	0.140	1.50	0.125	39.2	60	2	38
35		He	0.357	72	8	10	W axial	0.40	70	8	560	2700	17.5	1.65	0.122	1.80	0.150	34.1	42	0	58
36		Ar	0.357	72	8	10	W axial	0.40	27	14	378	2500	6.8	3.06	0.225	1.33	0.110	63.0	18	2	80
37		Ar	0.357	72	8	10	W axial	0.40	30	18.3	549	2500	7.5	3.30	0.243	1.05	0.088	68.1	43	10	47
38	Figure 11: Essais 31 à 35	Ar	0.357	72	8	10	W axial	0.40	40	12	480	2500	10	2.80	0.233	1.80	0.133	54.3	44	21	35
39		Ar	0.357	72	8	10	W axial	0.40	39	13	507	2500	10	2.20	0.162	1.70	0.142	45.4	35	22	43
40		He	0.134	25	3	10	W axial	0.25	55	11	605	2700	22	0.90	0.066	0.10	0.008	49.5	2	53	45
41		He	0.357	72	8	10	W axial	0.40	60	10	600	2700	15	2.30	0.169	2.10	0.165	47.3	62	3	35
42		He	0.357	72	8	10	W axial	0.40	55	9.5	523	2700	13.8	1.30	0.096	2.70	0.225	26.8	70	14	16

TABLEAU 3. LISTE DES ESSAIS (43 à 65)

ESSAI No	RELATION ESSAIS-FIGURES	MÉLANGE GAZEUX INITIAL (CONDITIONS S.T.P.) NATURE DU DILUANT	DÉBIT DE CH_4, C_{CH_4}, mmol/min	DÉBIT cm³/min DILUANT	DÉBIT cm³/min CH_4	ICH_4	CONDITIONS DE LA DÉCHARGE NATURE DE LA CATHODE	DISTANCE INTER-ÉLECTRODES, cm	VOLTAGE, V	AMPÉRAGE, A	PUISSANCE, W	TEMPÉRATURE DE LA CATHODE K	E/p V/cm-Torr	PRODUITS DE LA RÉACTION** PRODUIT DÉPOSÉ M_{CP}, mg/min	$M_{CP}\,(1-\frac{1.57}{13.57})/12$ ÉQUIVALENT mmol/min CH_4	CARBONE DÉPOSÉ M_{CA}, mg/min	$M_{CA}/12$ ÉQUIVALENT mmol/min CARBONE	RENDEMENT Σ $100\,M_{CP}\,(1-\frac{1.57}{13.57})/12\,C_{CH_4}$	COMPOSITION RELATIVE DE LA PHASE GAZEUSE % CH_4	C_2H_2	C_2H_4
43		He	0.357	72	8	10	W axial	0.40	30	16	480	2700	7.5	2.56	0.189	1.50	0.125	52.9	62	18	20
44		Ar	0.446	30	10	25	W annulaire	0.25	38	15	570	2100	15.2	0.95	0.070	0.30	0.025	15.7	66	8	26
45	Figure 12: Essais 36 à 39	Ar	0.134	25	3	10	idem	0.25	33	12.5	413	2100	13.2	0.70	0.052	0.30	0.025	38.5	59	6	35
46	+ (6 à 11)	Ar	0.268	25	6	20	idem	0.25	40	12.5	500	2100	16	1.20	0.088	1.00	0.083	33.0	50	18	32
47		Ar	0.446	30	10	25	idem	0.25	41	12.5	513	2100	16.4	1.00	0.074	0.80	0.067	16.5	48	22	30
48		Ar	0.134	25	3	10	W annulaire	0.25	41	10	410	2100	16.4	1.10	0.081	0.35	0.024	60.5			
49	Figure 13: Essais 40	Ar	0.268	25	6	20	idem	0.25	37.5	10	375	2100	15	1.00	0.074	0.86	0.063	23.7	48	18	34
50	+ (6 à 11)	Ar	0.134	25	3	10	idem	0.25	28	15	420	2100	11.2	0.75	0.055	0.40	0.034	41.3	4	23	73
51		Ar	0.134	25	3	10	idem	0.25	31	12.5	388	2100	12.4	0.80	0.059	0.47	0.039	44.0			
52		Ar	0.446	30	10	25	idem	0.25	44	10	440	2100	17.6	0.90	0.066	1.70	0.142	15.0			
53	Figure 14: Essais 2,3,13,15	Ar	0.134	25	3	10	idem	0.40	32	15	480	2100	8.0	0.80	0.059	0.20	0.017	44.0	19	13	68
54	16,18,19,20	Ar	0.268	25	6	20	idem	0.40	36	15	540	2100	9.0	1.00	0.074	0.80	0.067	27.5	35	34	31
55		Ar	0.446	30	10	25	idem	0.40	40	15	600	2100	10.0	0.95	0.07	0.72	0.06	15.7	44	25	31
56	Figure 15A: Essais 17 à 20	Ar	0.134	25	3	10	idem	0.40	31	12.5	388	2100	7.8	0.55	0.041	0.70	0.058	30.3			
57	35-36	Ar	0.268	25	6	20	idem	0.40	39	12.5	488	2100	9.8	0.90	0.066	0.80	0.067	24.8	62	13	25
58		Ar	0.446	30	10	25	idem	0.40	40	12.5	500	2100	10.0	0.60	0.044	0.90	0.077	9.9	36	23	41
59	Figure 15B: Essais 15,16,31	Ar	0.134	25	3	10	idem	0.40	34	10.0	340	2100	8.5	0.55	0.041	0.40	0.034	30.3	29	14	57
60	32,41,42,	Ar	0.268	25	6	20	idem	0.40	30	10.0	300	2100	7.5	0.75	0.055	0.70	0.058	20.6	15	30	55
61	15, 16, 31,	Ar	0.446	30	10	25	idem	0.40	32.5	10.0	325	2100	8.2	0.20	0.015	1.40	0.117	3.3	59	36	5
62		Ar	0.134	25	3	10	idem	0.15	22.0	15.0	330	2100	14.7	0.25	0.018	0.45	0.038	13.8			
63	Figure 15C: Essais	Ar	0.268	25	6	20	idem	0.15	25.0	15.0	375	2100	16.7	0.15	0.011	0.50	0.042	4.1	35	54	11
64	2,3,15,16,18	Ar	0.446	30	10	25	idem	0.15	25.0	15.0	375	2100	16.7	0.20	0.015	0.70	0.058	3.3	65	33	2
65		Ar	0.134	25	3	10	idem	0.15	26.0	12.5	325	2100	17.4	0.20	0.015	1.00	0.083	11.0			

TABLEAU 4. LISTE DES ESSAIS (66 à 88)

ESSAI No	RELATION ESSAIS-FIGURES	MÉLANGE GAZEUX INITIAL (CONDITIONS S.T.P.) NATURE DU DILUANT	DÉBIT DE CH_4, C_{CH_4}, mmol/min	DÉBIT cm³/min DILUANT	DÉBIT cm³/min CH_4	%CH_4	CONDITIONS DE LA DÉCHARGE NATURE DE LA CATHODE	DISTANCE INTER-ÉLECTRODES, cm	VOLTAGE, V	AMPÉRAGE, A	PUISSANCE, W	TEMPÉRATURE DE LA CATHODE K	E/p V/cm-Torr	PRODUITS DE LA RÉACTION** PRODUIT DÉPOSÉ M_{CP}, mg/min	$M_{CP}\frac{(1-\frac{1.57}{13.57})}{12}$ ÉQUIVALENT mmol/min CH_4	CARBONE DÉPOSÉ M_{CA}, mg/min	$M_{CA}/12$ ÉQUIVALENT mmol/min CARBONE	RENDEMENT % $100\,M_{CP}\frac{(1-\frac{1.57}{13.57})}{12\,C_{CH_4}}$	COMPOSITION RELATIVE DE LA PHASE GAZEUSE % CH_4	C_2H_2	C_2H_4
66		Ar	0.266	25	6	20	W annulaire	0.15	24.0	12.5	300	2100	16.0	0.20	0.015	0.90	0.075	5.5	59	19	22
67		Ar	0.446	30	10	25	idem	0.15	25.0	12.5	313	2100	16.7	0.20	0.015	0.30	0.025	3.3	66	20	14
68	Figure 15D: Essais 36,37,38,43	Ar	0.134	25	3	10	idem	0.15	27.0	10.0	270	2100	18.0	0.15	0.011	0.40	0.034	8.3	75	0	25
69		Ar	0.268	25	6	20	idem	0.15	29.0	10.0	290	2100	19.4	0.20	0.015	0.80	0.067	5.5	34	0	66
70		Ar	0.446	30	10	25	idem	0.15	27.0	10.0	270	2100	18.0	0.20	0.015	1.80	0.150	3.3	81	7	12
71	Figure 16: Essais 44 à 75	Ar	0.134	25	3	10	idem	0.15	36	12.5	450	2100	24	0.50	0.037	0.20	0.017	27.5	65	10	25
72	+ (18 à 21)	Ar	0.268	25	6	20	idem	0.15	21	15.0	315	2100	14	0.20	0.015	0.40	0.034	11.0	75	10	15
73		Ar	0.268	25	6	20	idem	0.15	28	15.0	420	2100	18.7	0.40	0.030	0.60	0.050	11.0			
74	Figure 17: Essais 76 à 100	Ar	0.446	30	10	25	idem	0.15	30	15.0	450	2100	20.0	0.75	0.055	0.90	0.075	12.4	78	7	15
75	+ (7,8,11)	Ar	0.446	30	10	25	idem	0.15	34	10.0	340	2100	22.7	0.50	0.037	1.60	0.133	8.3			
76		He	0.134	25	3	10	idem	0.40	24	15	360	2100	6.0	0.40	0.029	0	0	22.0			
77		He	0.268	25	6	20	idem	0.40	30	15	450	2100	7.5	0.50	0.037	0.50	0.042	13.8	87	7	6
78	Figure 18: Essais 101 à 110	He	0.446	30	10	25	idem	0.40	33	15	495	2100	8.3	0.50	0.037	1.20	0.100	8.3	97	1	3
79		He	0.134	25	3	10	idem	0.40	36	12.5	450	2100	9.0	0.70	0.052	0	0	39.0	48	1	51
80		He	0.268	25	6	20	idem	0.40	40	12.5	500	2100	10.0	0.40	0.029	0.80	0.067	11.0	46	20	34
81		He	0.446	30	10	25	idem	0.40	43	12.5	538	2100	10.8	0.60	0.044	0.80	0.067	9.9	84	4	12
82	Figure 19: Essais 111 à 124	He	0.134	25	3	10	idem	0.40	38	10.0	380	2100	9.5	0.50	0.037	0.60	0.050	27.5	55	5	40
83		He	0.268	25	6	20	idem	0.40	36	10.0	360	2100	9.0	0.25	0.018	0.90	0.075	6.9	89	7	4
84		He	0.446	30	10	25	idem	0.40	46	10.0	460	2100	11.5	0.30	0.022	1.80	0.150	5.0	68	9	23
85	Figure 20: Essais 101 à 110	He	0.134	25	3	10	idem	0.25	25	15.0	375	2100	10.0	0.40	0.029	1.20	0.100	22.0			
86		He	0.268	25	6	20	idem	0.25	23	15.0	345	2100	9.2	0.35	0.026	1.20	0.100	9.6	90	0	10
87		He	0.446	30	10	25	idem	0.25	38	15.0	570	2100	15.2	1.20	0.088	1.40	0.117	19.8	86	0	14
88		He	0.134	25	3	10	idem	0.25	26	12.5	325	2100	10.4	0.40	0.029	0.30	0.025	22.0			

TABLEAU 5. LISTE DES ESSAIS (89 à 111)

ESSAI No	RELATION ESSAIS-FIGURES	MÉLANGE GAZEUX INITIAL (CONDITIONS S.T.P.) NATURE DU DILUANT	DÉBIT DE CH_4, C_{CH_4}, mmol/min	DÉBIT cm³/min DILUANT	DÉBIT cm³/min CH_4	ΣCH_4	CONDITIONS DE LA DÉCHARGE NATURE DE LA CATHODE	DISTANCE INTER-ÉLECTRODES, cm	VOLTAGE, V	AMPÉRAGE, A	PUISSANCE, W	TEMPÉRATURE DE LA CATHODE K	E/p V/cm-Torr	PRODUITS DE LA RÉACTION** PRODUIT DÉPOSÉ M_{CP}, mg/min	$M_{CP}\frac{(1-\frac{1.57}{13.57})}{12}$ ÉQUIVALENT mmol/min CH_4	CARBONE DÉPOSÉ M_{CA}, mg/min	$M_{CA}/12$ ÉQUIVALENT mmol/min CARBONE	RENDEMENT % $100\,M_{CP}\frac{(1-\frac{1.57}{13.57})}{12\,C_{CH_4}}$	COMPOSITION RELATIVE DE LA PHASE GAZEUSE % CH_4	C_2H_2	C_2H_4
89		He	0.268	25	6	20	W annulaire	0.25	28	12.5	350	2100	11.2	0.60	0.044	1.00	0.083	16.5	98	1	1
90	Figure 21: Essais 111 à 124	He	0.446	30	10	25	idem	0.25	30.5	12.5	381	2100	12.2	0.40	0.029	1.20	0.100	6.6	68	16	16
91		He	0.134	25	3	10	idem	0.25	34.0	10	340	2100	13.6	0.40	0.029	0.60	0.050	22.0	68	1	31
92		He	0.268	25	6	20	idem	0.25	41.0	10	410	2100	16.4	0.30	0.022	0.80	0.067	8.3	62	17	21
93		He	0.446	30	10	25	idem	0.25	41.0	10	410	2100	16.4	0.30	0.022	1.00	0.083	5.0	63	15	22
94		He	0.134	25	3	10	idem	0.15	30	15	450	2100	20.0	0.30	0.022	0.50	0.042	16.5	82	14	4
95		He	0.268	25	6	20	idem	0.15	31	15	465	2100	20.7	0.40	0.029	0.90	0.075	11.0	98	1	2
96	Figure 22: Essais 45,50,53,59	He	0.446	30	10	25	idem	0.15	40	15	600	2100	26.7	0.90	0.066	2.0	0.167	14.9			
97	68,71	He	0.134	25	3	10	idem	0.15	24	12.5	300	2100	16.0	0.50	0.037	0.40	0.033	27.5	75	1	24
98		He	0.268	25	6	20	W annulaire	0.15	31	12.5	388	2100	20.7	0.40	0.029	0.30	0.025	11.0	88	6	12
99		He	0.446	30	10	25	idem	0.15	30	12.5	375	2100	20.0	0.60	0.044	0.70	0.058	9.9	86	4	10
100		He	0.434	25	3	10	idem	0.15	30	10.0	300	2100	20.0	0.40	0.029	0.50	0.042	22.0	79	1	20
101		Ar	0.134	25	3	10	cathode tantale	0.25	16	15		2500	6.4	0.30	0.022	0.30	0.025	16.5	36	2	62
102	Figure 23: Essais 79,82,91,94	Ar	0.134	25	3	10	idem	0.25	22	11		2500	8.8	0.25	0.018	0.20	0.017	13.8	27	0	73
103	97,100	Ar	0.134	25	3	10	idem	0.40	28	12.5		2500	7.0	0.35	0.026	0.40	0.034	19.3	28	1	72
104		Ar	0.268	25	6	20	idem	0.25	30	12.5		2500	12.0	1.10	0.081	0.70	0.058	30.3	61	9	30
105		Ar	0.134	25	3	10	idem	0.15	23	16.0		2500	15.3	0.90	0.066	0.20	0.017	50			
106		Ar	0.134	25	3	10	idem	0.15	23	13.0		2500	15.3	0.80	0.059	0.60	0.050	44	13	14	73
107		Ar	0.134	25	3	10	idem	0.15	25	10.5		2500	16.7	1.00	0.083	0.85	0.063	47			
108		Ar	0.313	61	7	10	idem	0.25	24	12.5		2500	11.6	0.95	0.070	1.40	0.117	22.4	63	20	17
109		Ar	0.626	61	14	20	idem	0.25	20	12.5		2500	8.0	0.40	0.029	1.30	0.108	4.8			
110		Ar	0.893	120	14	10	idem	0.25	22	10		2500	8.8	0.50	0.037	2.0	0.167	6.0			
111		Ar	0.134	25	3	10	W+Pt 19%	0.25	30	10		2500	12.0	1.00	0.074	0.40	0.033	55.0	0	19	81

TABLEAU 6. LISTE DES ESSAIS (112 à 124)

ESSAI No	RELATION ESSAIS-FIGURES	MÉLANGE GAZEUX INITIAL (CONDITIONS S.T.P.) NATURE DU DILUANT	DÉBIT DE CH_4, C_{CH_4}, mmol/min	DÉBIT cm³/min DILUANT	DÉBIT cm³/min CH_4	%CH_4	CONDITIONS DE LA DÉCHARGE NATURE DE LA CATHODE	DISTANCE INTER-ÉLECTRODES, cm	VOLTAGE, V	AMPÉRAGE, A	PUISSANCE, W	TEMPÉRATURE DE LA CATHODE K	E/p V/cm-Torr	PRODUITS DE LA RÉACTION** PRODUIT DÉPOSÉ M_{CP}, µg/min	PRODUIT DÉPOSÉ $M_{CP}(1-\frac{1.57}{13.57})/12$ ÉQUIVALENT mmol/min CH_4	CARBONE DÉPOSÉ M_{CA}, µg/min	CARBONE DÉPOSÉ $M_{CA}/12$ ÉQUIVALENT mmol/min CARBONE	RENDEMENT % $100\,M_{CP}(1-\frac{1.57}{13.57})/12\,C_{CH_4}$	COMPOSITION RELATIVE DE LA PHASE GAZEUSE % CH_4	C_2H_2	C_2H_4
112		Ar	0.134	25	3	10	W+Pt 19%	0.25	35	10		2500	14	0.38	0.032	0.45	0.038	23.8	23	0	77
113		Ar	0.134	25	3	10	idem	0.25	40	11		2500	16	0.35	0.026	0.40	0.033	19.3	22	3	75
114		Ar	0.134	25	3	10	idem	0.25	25	11		2500	10.0	0.70	0.052	0.40	0.033	38.5	16	0	84
115		Ar	0.134	25	3	10	idem	0.25	32	11		2500	12.8	0.60	0.044	0.45	0.037	33.0	20	7	73
116		Ar	0.447	30	10	25	idem	0.25	43	11		2500	17.2	3.60	0.265	2.00	0.267	59.3			
117		Ar	0.134	25	3	10	idem	0.25	20	11		2500	8.0	1.60	0.118	1.20	0.100	88.0			
118		Ar	0.134	25	3	10	idem	0.25	37	11		2500	14.8	1.00	0.074	1.10	0.092	27.5	23	0	77
119		Ar	0.447	30	10	25	idem	0.25	38	11.5		2500	15.2	2.30	0.169	1.30	0.108	37.9	25	8	67
120		Ar	0.134	25	3	10	idem	0.40	30	15		2500	7.5	1.50	0.111	1.10	0.091	83.0			
121		Ar	0.134	25	3	10	idem	0.3	28	15		2500	9.3	1.10	0.081	0.50	0.042	60.4			
122		Ar	0.447	30	10	25	idem	0.30	38	15		2500	12.7	1.80	0.132	2.00	0.167	29.5	10	5	85
123		Ar	0.447	30	10	25	W+Pt 19%	0.20	32	15		2500	16.0	2.20	0.162	1.50	0.125	36.2	17	28	55
124		Ar	0.447	30	10	25	idem	0.28	43	11.5		2500	15.4	1.50	0.111	1.20	0.100	25.0	17	12	71

TABLEAU 7

ANALYSE PAR SPECTRE INFRAROUGE DU POLYMÈRE GÉNÉRÉ PAR DÉCOMPOSITION DE CH_4 EN CATHODE CREUSE
CATHODES EN TUNGSTÈNE ET EN TANTALE

VOLTAGE, V	AMPÉRAGE A	DEBIT, cm³/min (S.T.P.) DILUANT	DEBIT, cm³/min (S.T.P.) CH_4	TYPE DE CATHODE	DISTANCE INTER-ELECTRODES, cm	RENDEMENT, %	E/p, V/cm - Torr	INTENSITÉ D'ABSORPTION INFRAROUGE OH HYDROXYLE	C - H	C = C	C ≡ C	- CH_2 -	C - O	C = O	OH CARBOXYLIQUE
21	15	25Ar	3	W creuse	.15	29	28	fort	faible	fort	fort				fort
22	17	25Ar	3	W creuse	.4	46	11	fort	faible	faible	faible				
24	16	25Ar	3	W creuse	.25	73	19	fort	fort						
32	16	25Hé	3	W creuse	.4	52	16	fort	fort			fort		fort	faible
37	8	25Hé	3	W creuse	.4	47	19	fort	fort			fort		fort	faible
75	13	25Ar	3	W creuse	.4	72	38	fort	fort			fort	fort		
30	15	72Ar	8	W creuse	.4	75	15	fort	fort			fort		fort	faible
75	10.5	25He	3	W creuse	.4	66	38	fort	fort	fort	faible	fort			
70	13	72He	8	W creuse	.4	58	35	fort	fort			fort		fort	faible
55	15	72He	8	W creuse	.25	10	44	fort	fort			fort	fort		
50	12	72He	8	W creuse	.25	70	40	fort	fort			fort	fort		
55	10	72He	8	W creuse	.15	69	73	fort	fort			fort		fort	faible
65	15	25He	3	W creuse	.25	64	52	fort	fort			fort		fort	faible
50	12.5	25He	3	W creuse	.15	50	66	fort	faible	faible	faible		fort		
16	15	25Ar	3	Ta creuse	.25	20	13	fort	fort			fort	fort		
28	12.5	25Ar	3	Ta creuse	.4	26	14	fort	faible	faible		fort			
23	13	25AR	3	Ta creuse	.15	70	31	fort	fort	fort		fort			

TABLEAU 8

ANALYSE PAR SPECTRE INFRAROUGE DU POLYMÈRE GÉNÉRÉ PAR DÉCOMPOSITION DE CH_4 EN CATHODE CREUSE

CATHODES EN TANTALE, EN SOLUTION SOLIDE TUNGSTÈNE-PLATINE, ANNULAIRES EN TUNGSTÈNE.

VOLTAGE, V	AMPÉRAGE A	DEBIT, cm^3/min (S.T.P.) DILUANT	DEBIT, cm^3/min (S.T.P.) CH_4	TYPE DE CATHODE	DISTANCE INTER-ELECTRODES, cm	RENDEMENT, %	E/p, V/cm - Torr	INTENSITÉ D'ABSORPTION INFRAROUGE							
								OH HYDROXYLE	C - H	C = C	C ≡ C	- CH_2 -	C - O	C = O	OH CARBOXYLIQUE
30	10	25Ar	3	W Pt creuse	.25	13	24	faible	faible	faible					
25	11	25Ar	3	W Pt creuse	.25	51	20	faible	faible						
30	11	25Ar	3	W Pt creuse	.25	35	24	faible	faible	faible					
33	12.5	25Ar	3	W annulaire	.25	47	26	fort	fort						fort
41	10	25Ar	3	W annulaire	.25	77	33	fort	fort			fort	fort		
28	15	25Ar	3	W annulaire	.25	55	22	fort	fort			fort	fort		
31	12.5	25Ar	3	W annulaire	.25	62	25	fort	faible			fort	fort		
32	15	25Ar	3	W annulaire	.4	50	16	fort	faible			fort	fort		
32	12.5	25Ar	3	W annulaire	.4	53	16	fort	faible			fort	fort		
34	10	25Ar	3	W annulaire	.4	41	17	faible	faible			fort	fort		
22	15	25Ar	3	W annulaire	.15	19	29	faible	faible						faible
26	12.5	25Ar	3	W annulaire	.15	29	21	faible	faible						faible
27	10	25Ar	3	W annulaire	.15	11	36	faible	faible						faible
24	15	25He	3	W annulaire	.4	22	12	faible	fort			faible	faible	faible	faible
36	12.5	25He	3	W annulaire	.4	39	18	fort	fort	faible	fort	fort			fort
38	10	25He	3	W annulaire	.4	44	19	fort	fort	fort		fort	fort		fort

TABLEAU 9

ANALYSE PAR SPECTRE INFRAROUGE DU POLYMÈRE GÉNÉRÉ PAR DÉCOMPOSITION DE CH_4 EN CATHODE CREUSE

CATHODES ANNULAIRES EN TUNGSTÈNE, AXIALES ORDINAIRES NE TUGSTÈNE

VOLTAGE, V	AMPÉRAGE A	DEBIT, cm^3/min (S.T.P.) DILUANT	DEBIT, cm^3/min (S.T.P.) CH_4	TYPE DE CATHODE	DISTANCE INTER-ELECTRODES, cm	RENDEMENT, %	E/p, V/cm - Torr	INTENSITÉ D'ABSORPTION INFRAROUGE OH HYDROXYLE	C - H	C = C	C ≡ C	- CH_2 -	C - O	C = O	OH CARBOXYLIQUE
25	15	25Hé	3	W annulaire	.25	87	20	faible	fort	faible		fort	fort		fort
26	12.5	25He	3	W annulaire	.25	27	21	fort	fort	fort		fort	fort		fort
34	10	25He	3	W annulaire	.25	35	27	fort	fort	fort		fort	fort		fort
30	15	25He	3	W annulaire	.15	24	40	fort	fort	fort		fort	fort		fort
24	12.5	25He	3	W annulaire	.15	37	32	fort	fort	fort		fort	fort		fort
30	10	25He	3	W annulaire	.15	32	40	fort	faible	fort		fort	fort		fort
30	15	25Ar	3	W annulaire	.25	77	24	fort	fort						fort
70	13.5	25He	3	W creuse	.4	58	35	fort		fort		fort		faible	
62	14	25He	3	W creuse	.4	77	31	faible		faible		faible	faible	faible	

TABLEAU 10. ANALYSE SPECTROSCOPIQUE MOLÉCULAIRE D'UNE CATHODE CREUSE

POUR UNE DÉCHARGE DANS UN MÉLANGE ARGON + CH_4 *

COMPOSITION DE LA CATHODE CREUSE									
TUNGSTÈNE					SOLUTION SOLIDE TUNGSTÈNE-PLATINE, 19% PLATINE				
INTENSITE D'ÉMISSION I_{434} $A^2\Delta \rightarrow X^2\pi$, $W \cdot m^{-2} \cdot sr^{-1}$	TEMPÉRATURE DE ROTATION T_{rot}, K	INTENSITÉ D'ÉMISSION I_{314} $C^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\pi$, $W \cdot m^{-2} \cdot sr^{-1}$	TEMPÉRATURE D'EXCITATION T_{exc}, K	CONCENTRATION DE CH· $N_{X^2\pi}$, m^{-3}	INTENSITÉ D'ÉMISSION I_{434} $A^2\Delta \rightarrow X^2\pi$, $W \cdot m^{-2} \cdot sr^{-1}$	TEMPÉRATURE DE ROTATION T_{rot}, K	INTENSITÉ D'ÉMISSION I_{314} $C^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\pi$, $W \cdot m^{-2} \cdot sr^{-1}$	TEMPÉRATURE D'EXCITATION T_{exc}, K	CONCENTRATION DE CH· $N_{X^2\pi}$, m^{-3}
7.29	3670	1.70	5200	5.7×10^{18}	25.50	4370	4.22	4500	4.2×10^{19}
7.67	3670	1.84	5200	5.9×10^{18}	28.50	4100	8.24	5700	1.3×10^{19}
8.42	3720	2.79	6000	2.8×10^{18}	22.75	4300	6.36	5600	1.1×10^{19}

* Note
Conditions: 10% METHANE; COURANT ÉLECTRIQUE: 15A; TEMPERATURE DE LA CATHODE: 2700K; PRESSION: 10 Torr

1 - DÉBITMÈTRES
2 - MÉLANGEURS DE GAZ
3 - MANOMÈTRE
4 - JAUGE À VIDE
5 - CHAMBRE SOUS VIDE
6 - EAU DE REFROIDISSEMENT
7 - VERS LA POMPE À VIDE
8 - MÉLANGE ARGON - MÉTHANE
9 - GAZ DE SORTIE
10- POMPE A VIDE
11- FOUR
12- FENÊTRE DE QUARTZ
13-14 - TRANSFO-REDRESSEUR
15- VARIAC
16- SPECTROGRAPHE DE MASSE

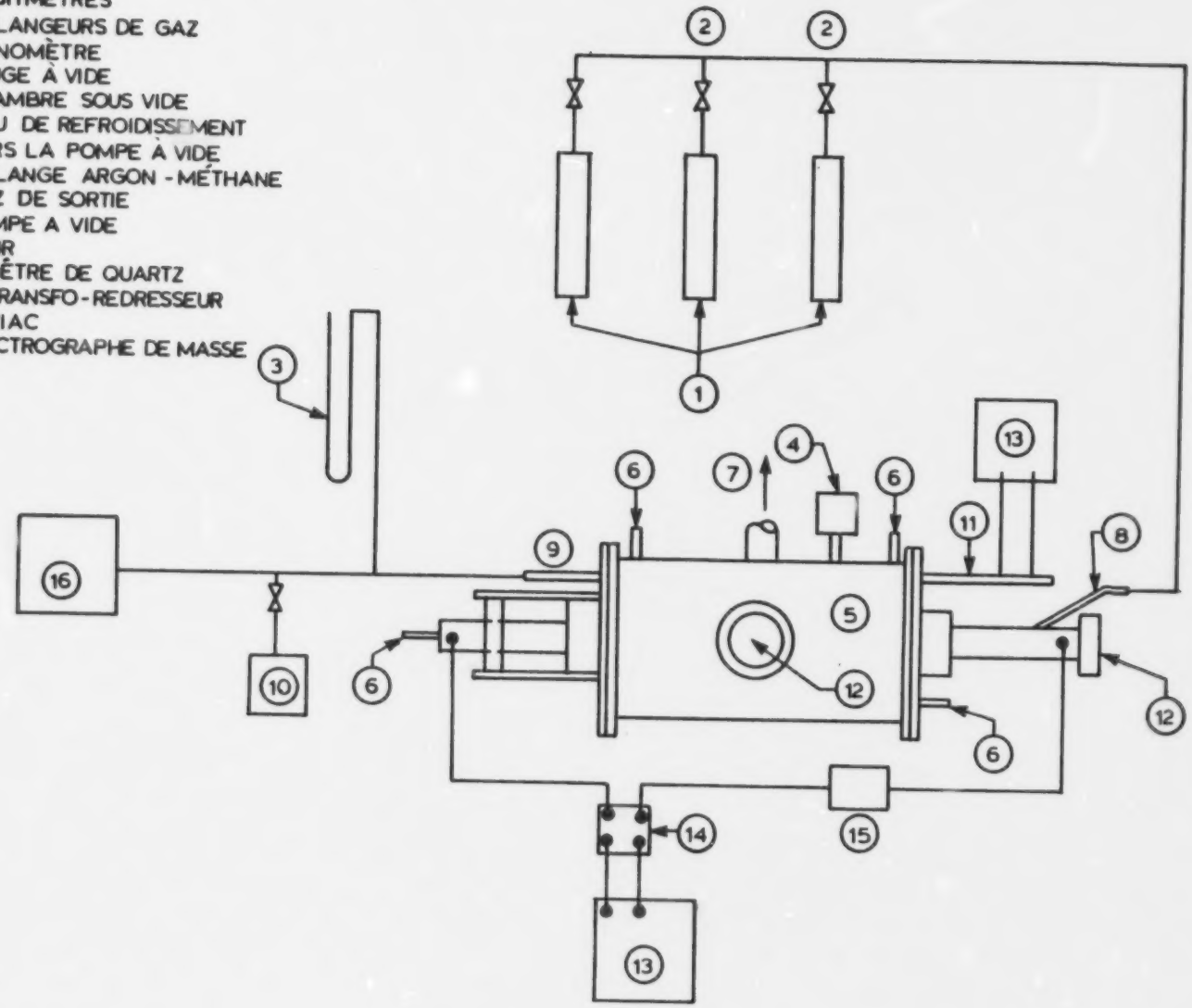

Figure 1: Vue extérieure de l'appareillage.

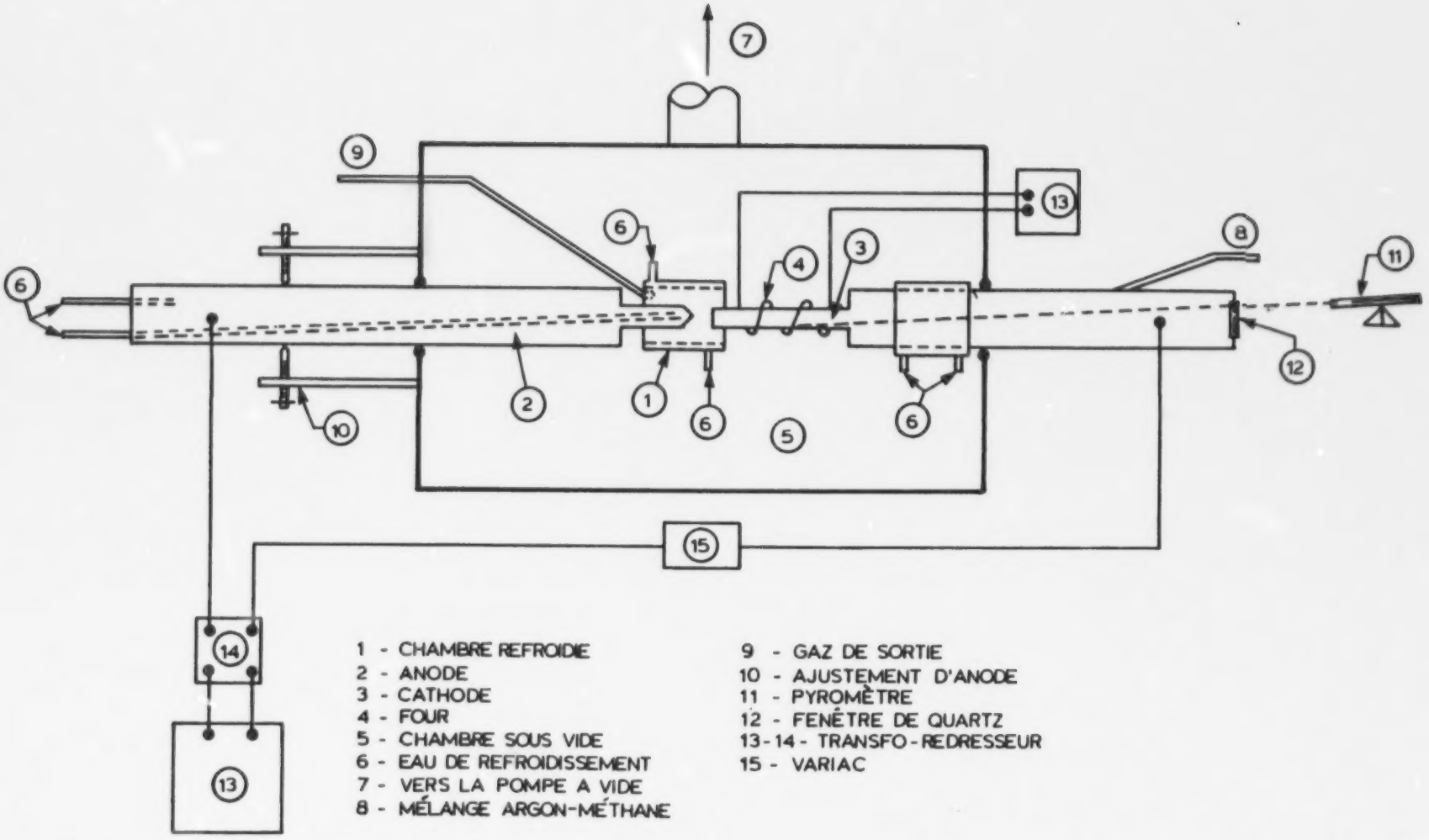

Figure 2: Réacteur avec cathode creuse et anode refroidie.

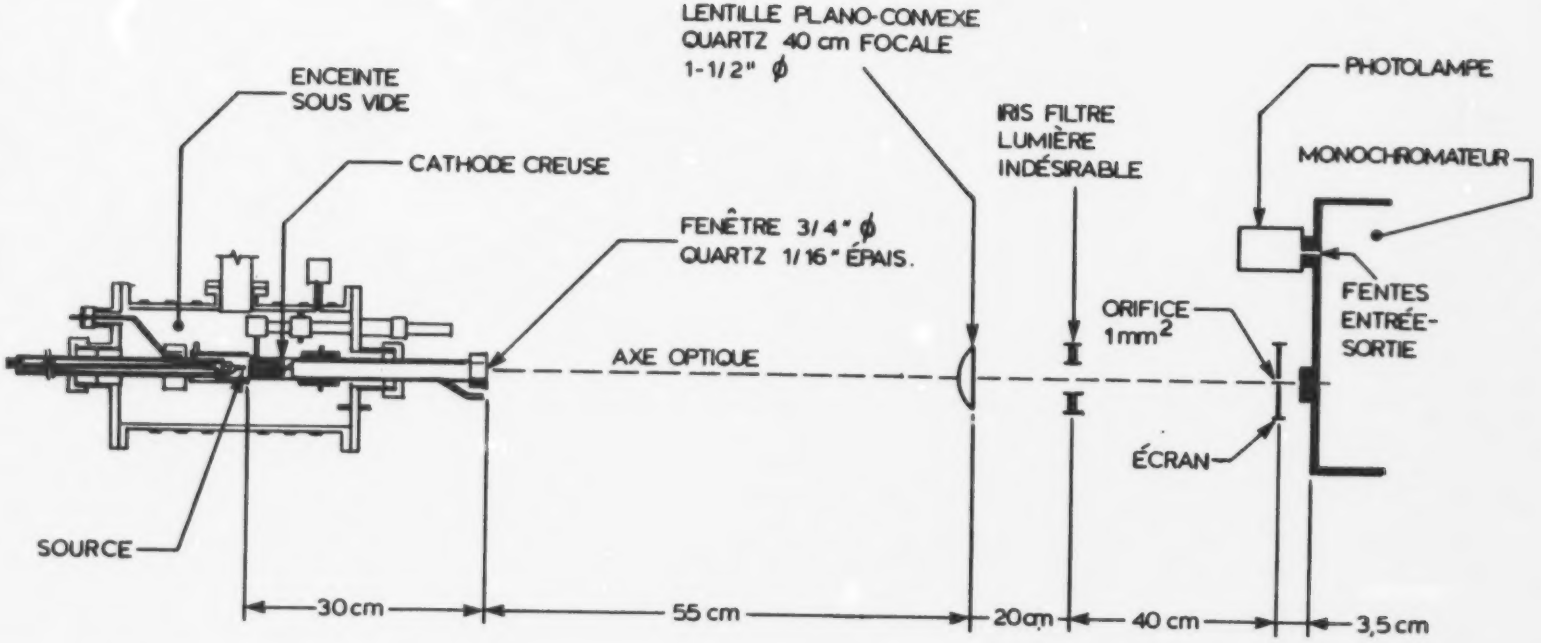

Figure 3: Réacteur et dispositif optique pour observations spectroscopiques.

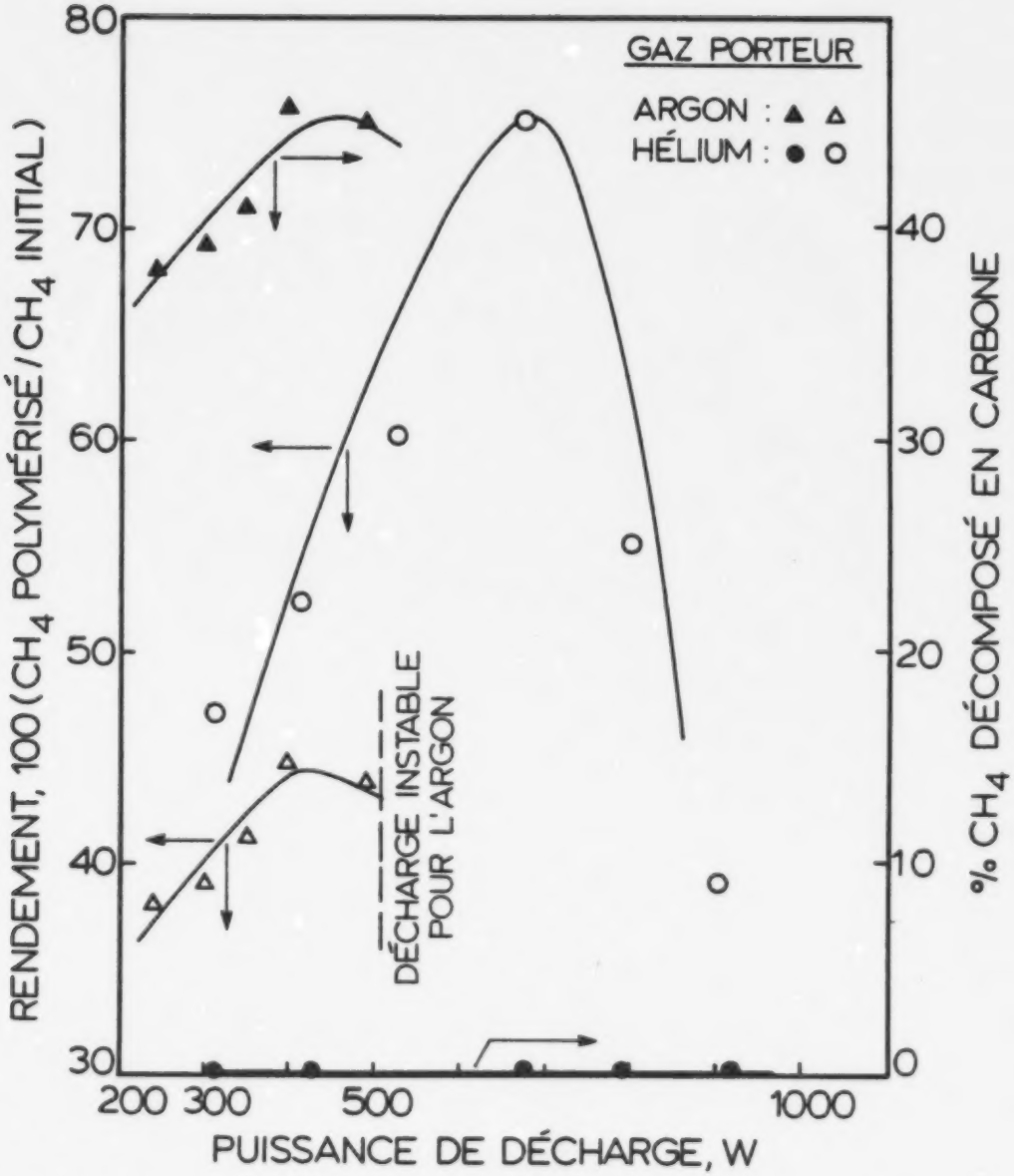

Figure 4: Influence des gaz diluants argon et hélium. Température de cathode: Argon: 2500 K; hélium: 2700 K. Pression: 10 Torr. Distance interélectrodes: 0.4 cm. Débit de gaz: 0.47 $cm^3 \cdot s^{-1}$ (STP). 10% CH_4.

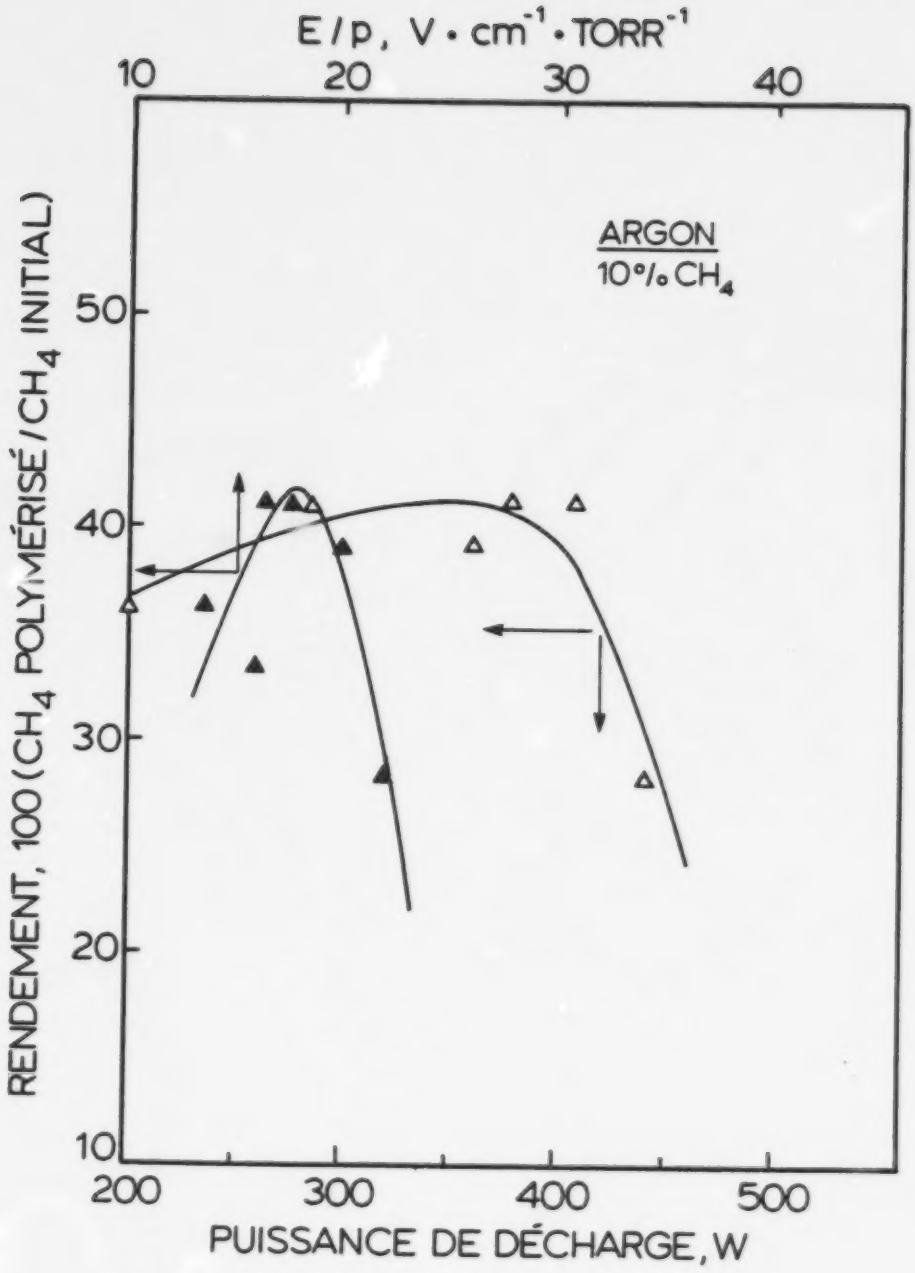

Figure 5. Argon. Influence de la puissance électrique, de la distance interélectrodes et de E/p. Température de cathode: 2500 K. Pression: 10 Torr. Distance interélectrodes: 0.15 cm. Débit de gaz: 0.47 $cm^3 \cdot s^{-1}$ (STP).

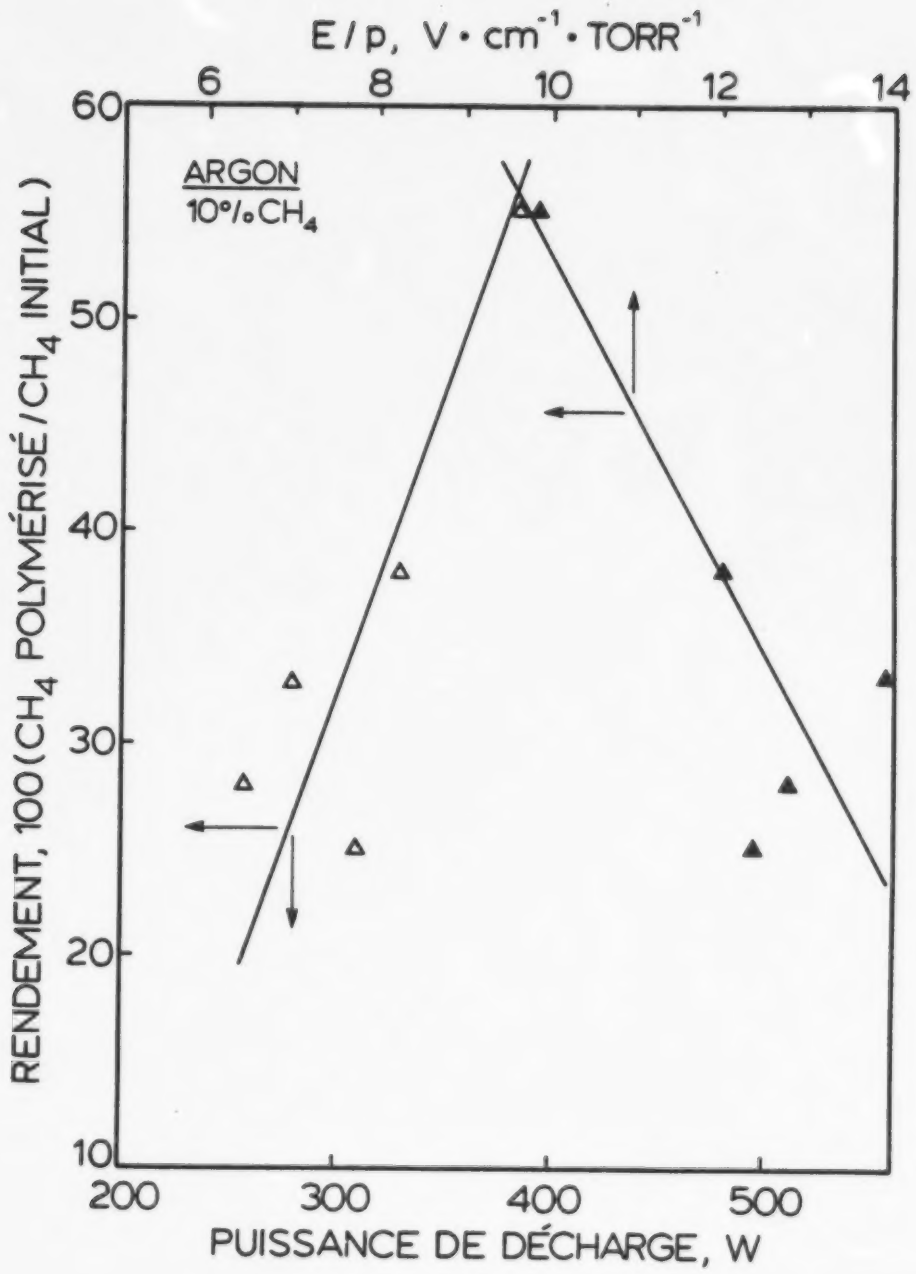

Figure 6: Argon. Influence de la puissance électrique, de la distance interélectrodes et de E/p. Température de cathode: 2500 K. Pression: 10 Torr. Distance interélectrodes: 0.25 cm. Débit de gaz: 0.47 $cm^3 \cdot s^{-1}$ (STP).

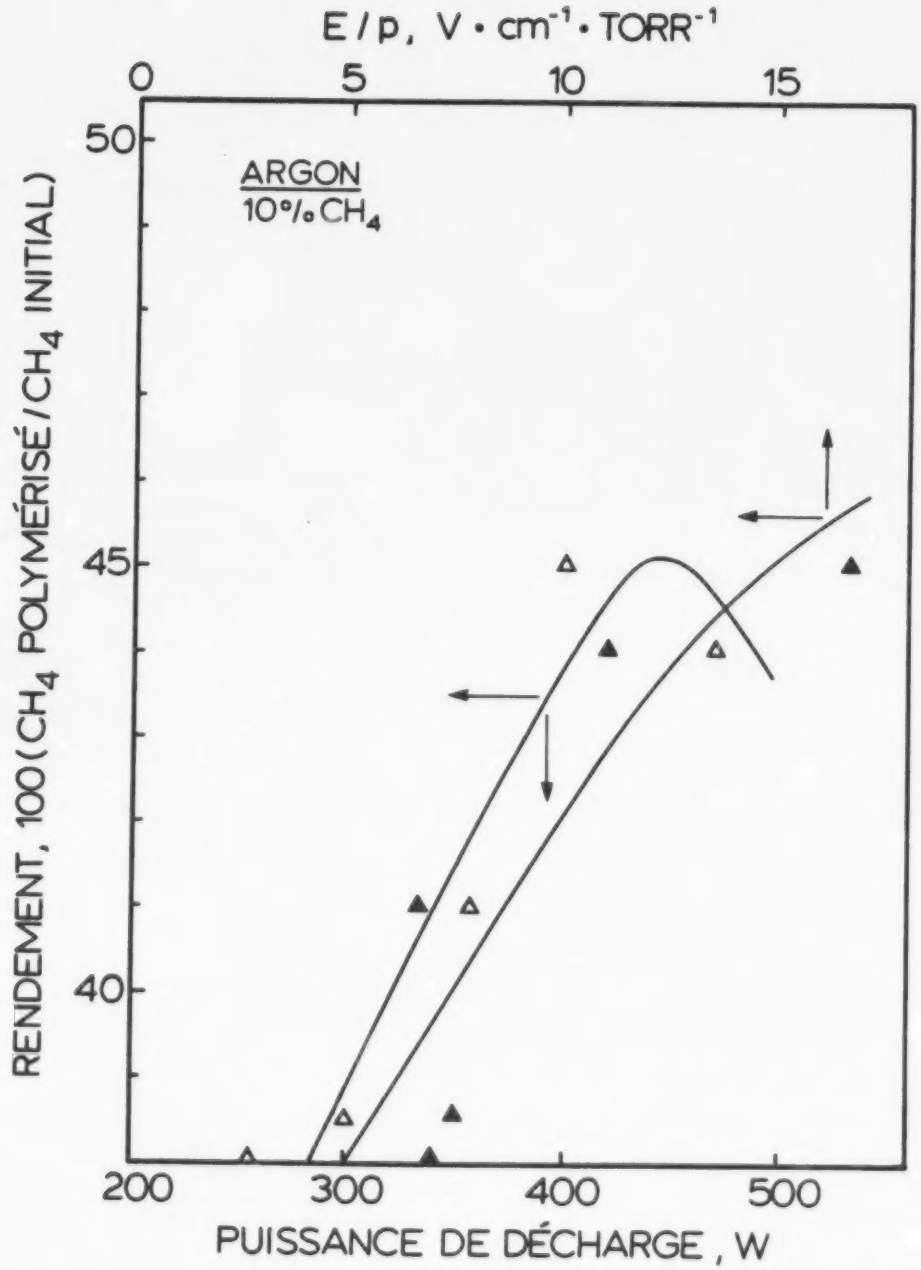

Figure 7: Argon. Influence de la puissance électrique, de la distance interélectrodes et de E/p. Température de cathode: 2500 K. Distance interélectrodes: 0.40 cm. Débit de gaz: 0.47 $cm^3 \cdot s^{-1}$ (STP).

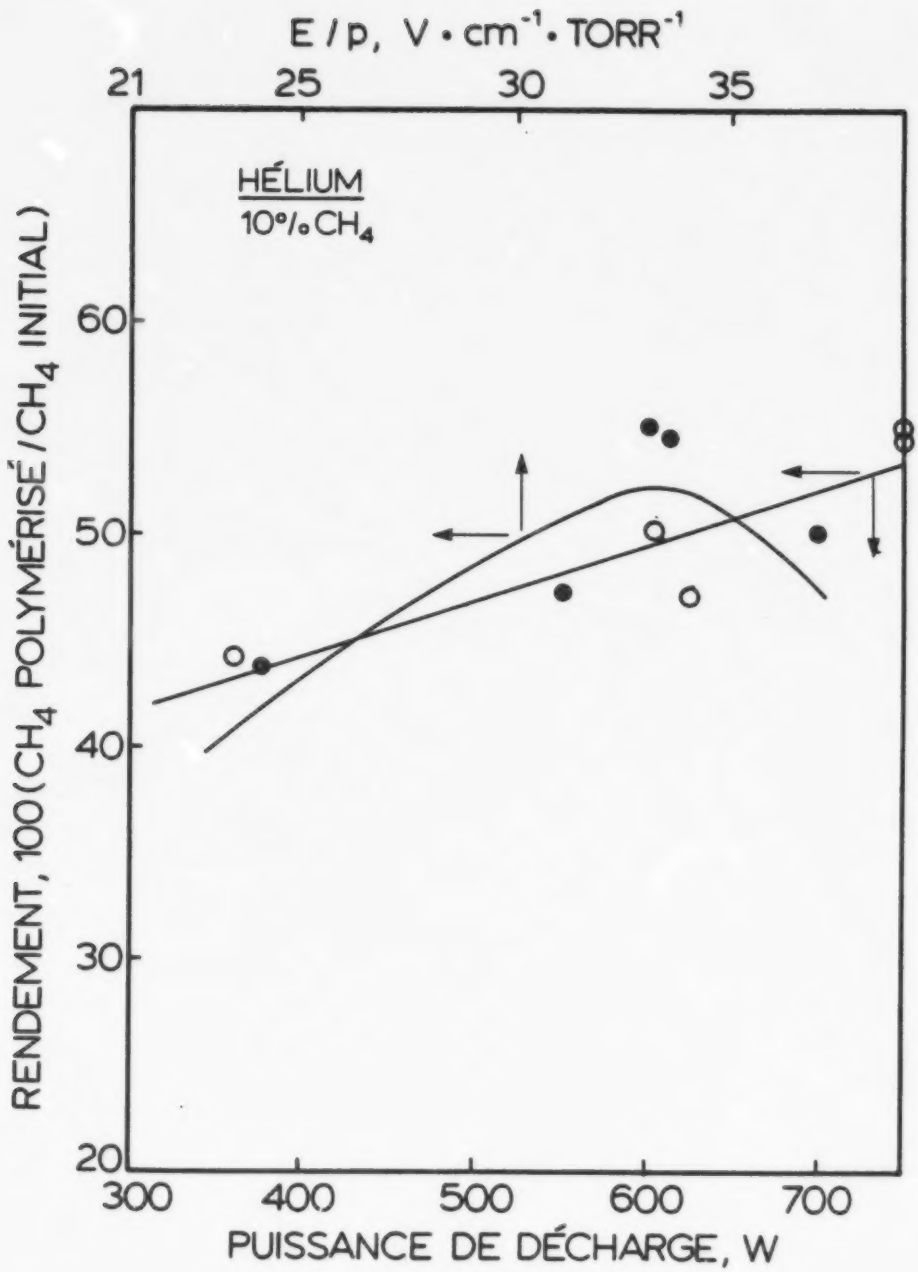

Figure 8: Hélium. Influence de la puissance électrique, de la distance interélectrodes et de E/p. Température de cathode: 2700 K. Pression: 10 Torr. Distance interélectrodes: 0.15 cm. Débit de gaz: 0.47 $cm^3 \cdot s^{-1}$ (STP).

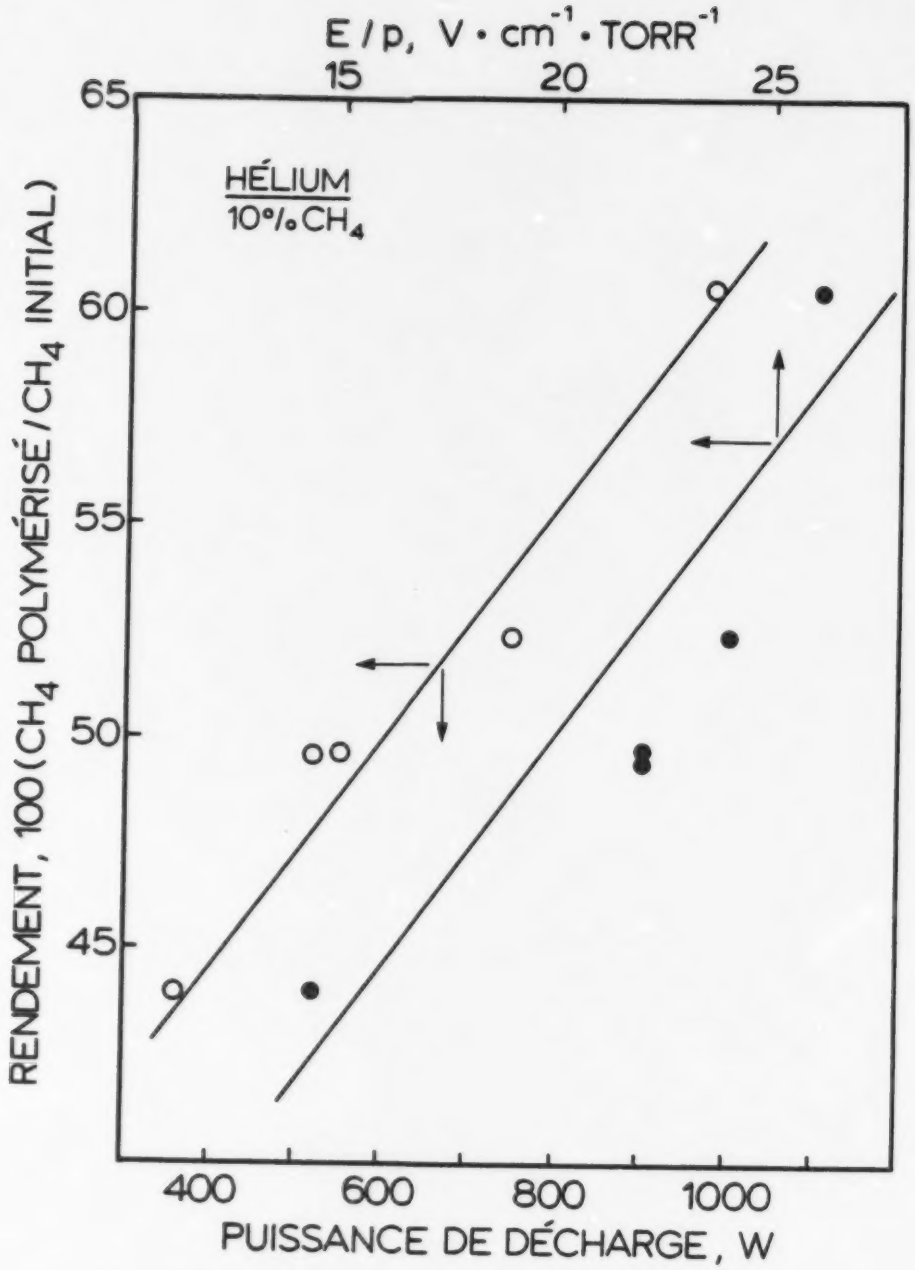

Figure 9: Hélium. Influence de la puissance électrique, de la distance interélectrodes et de E/p. Température de cathode: 2700 K. Pression: 10 Torr. Distance inter-électrodes: 0.25 cm. Débit de gaz: 0.47 $cm^3 \cdot s^{-1}$ (STP).

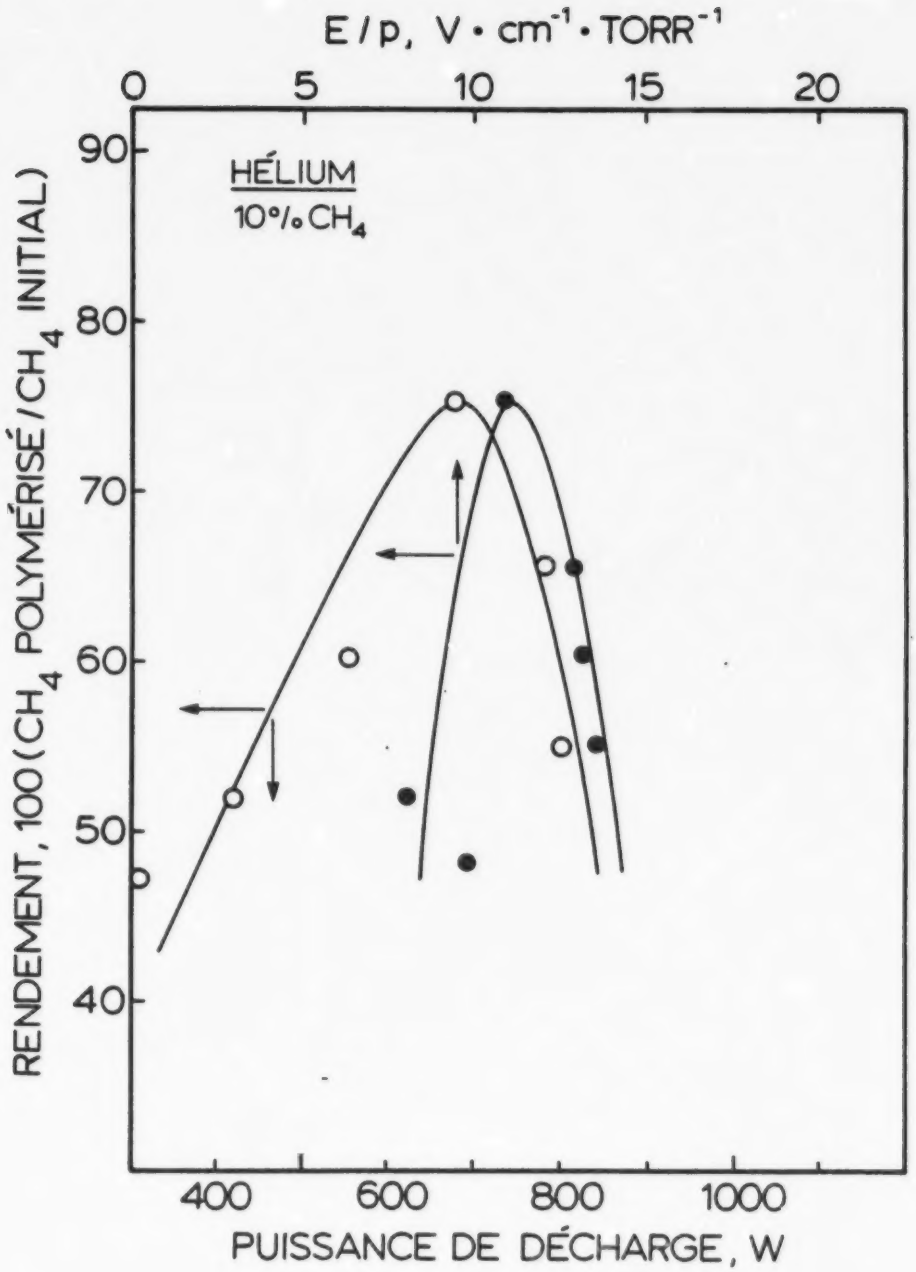

Figure 10: Hélium. Influence de la puissance électrique, de la distance interélectrodes et de E/p. Température de cathode: 2700 K. Pression: 10 Torr. Distance interélectrodes: 0.40 cm. Débit de gaz: 0.47 $cm^3 \cdot s^{-1}$ (STP).

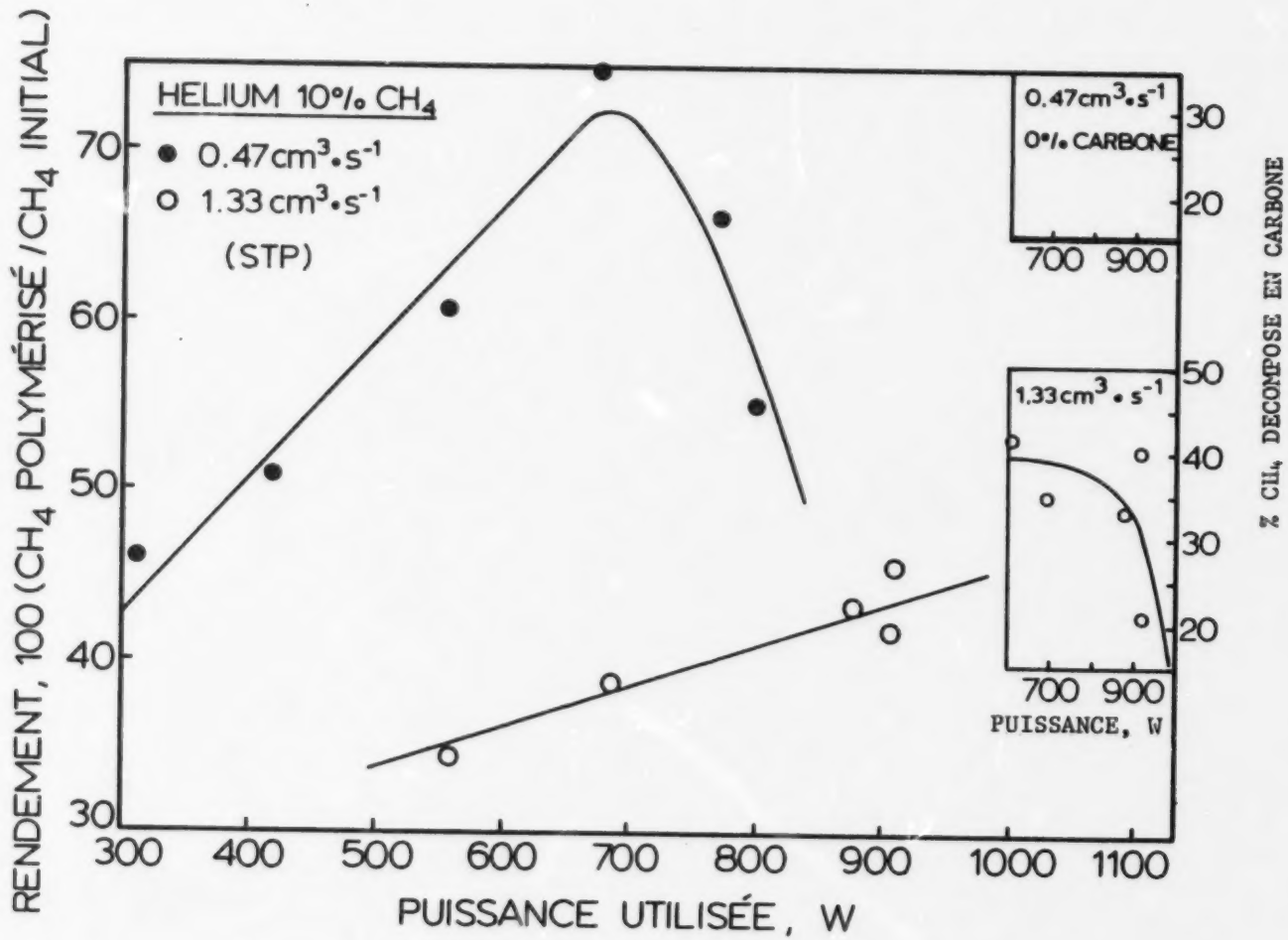

Figure 11: Hélium. Influence de la vitesse d'écoulement des gaz. Température de cathode: 2700 K. Distance interélectrodes: 0.40 cm. Pression: 10 Torr.

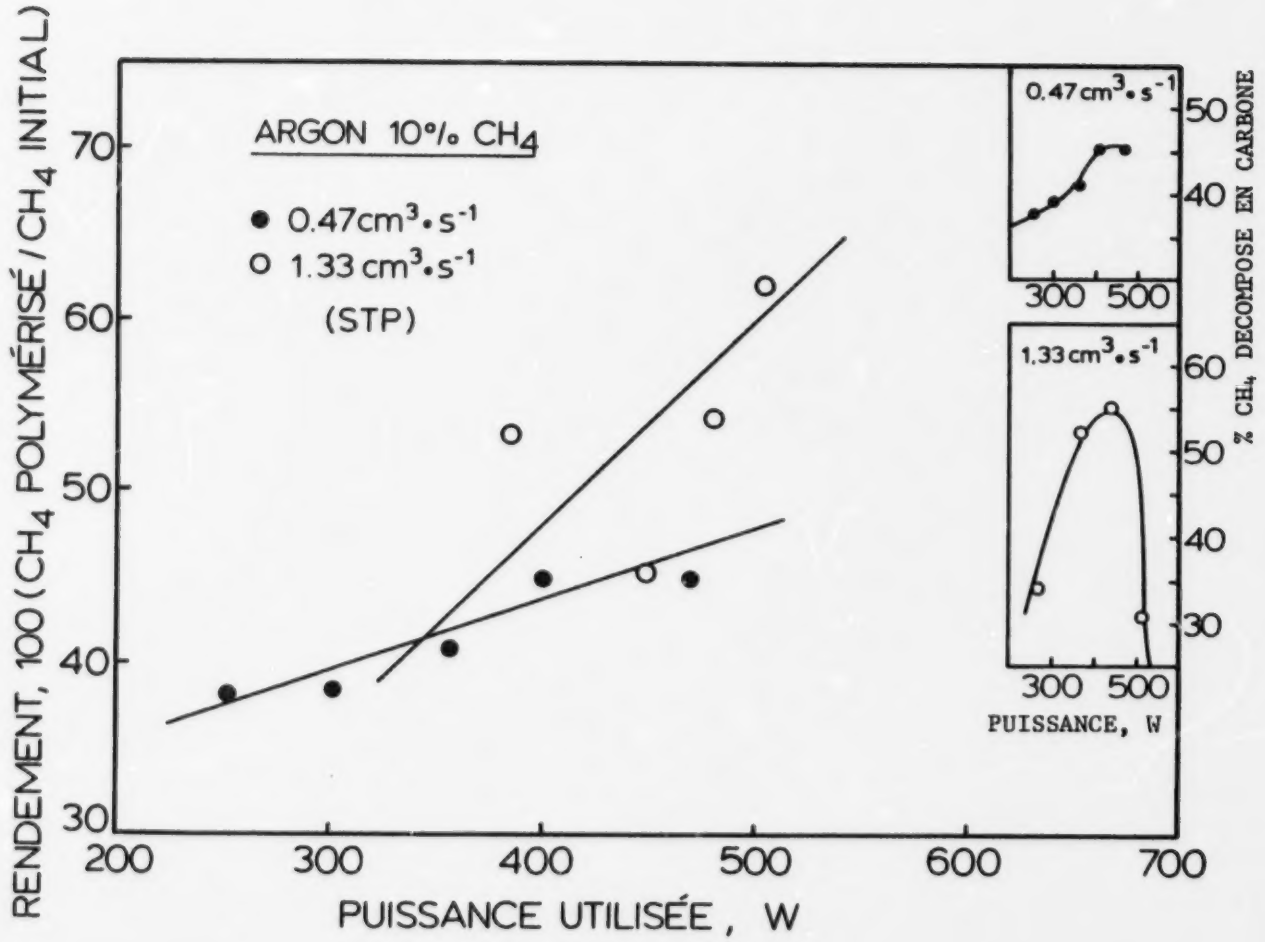

Figure 12: Argon. Influence de la vitesse d'écoulement des gaz. Température de cathode: 2500 K. Distance interélectrodes: 0.40 cm. Pression: 10 Torr.

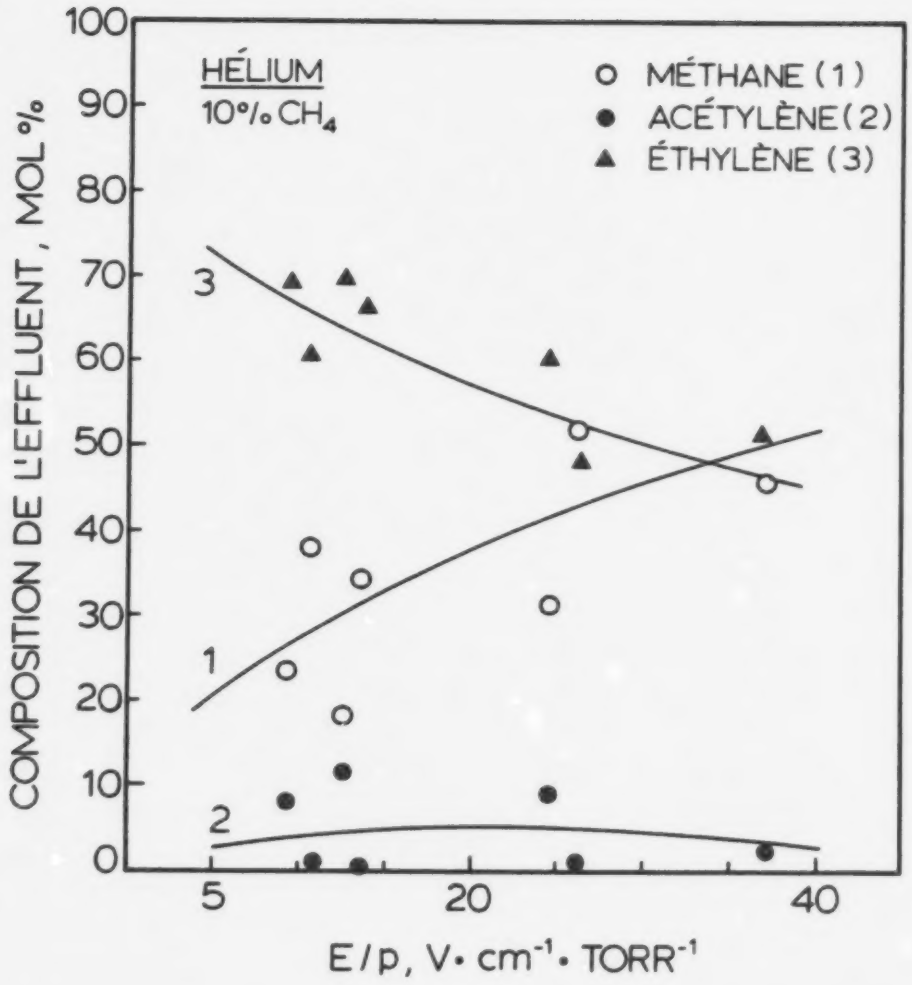

Figure 13: Hélium. Composition des gaz effluents en fonction de E/p. Température de cathode: 2700 K. Distances inter-électrodes: 0.15, 0.25, 0.40 cm. Pression: 10 Torr. Débit de gaz: 0.47 $cm^3 \cdot s^{-1}$ (STP).

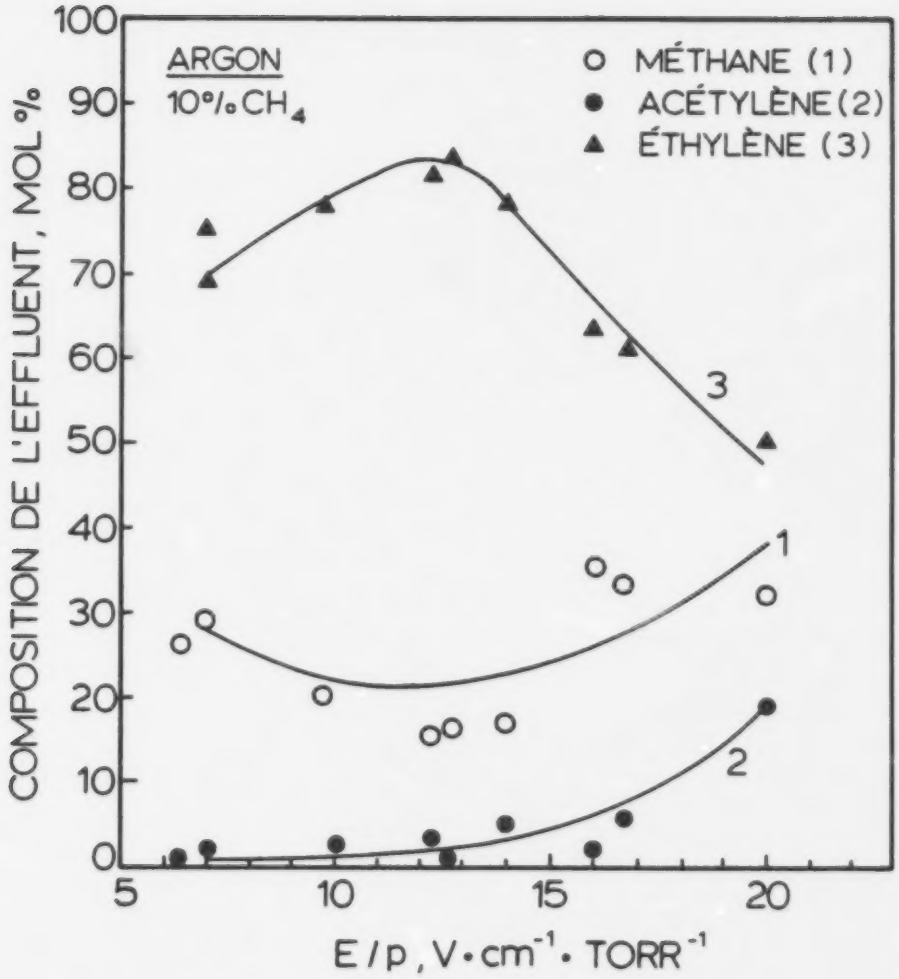

Figure 14: Argon. Composition des gaz effluents en fonction de E/p. Température de cathode: 2500 K. Distance inter-électrodes: 0.15, 0.25, 0.40 cm. Pression: 10 Torr. Débit de gaz: 0.47 $cm^3 \cdot s^{-1}$ (STP).

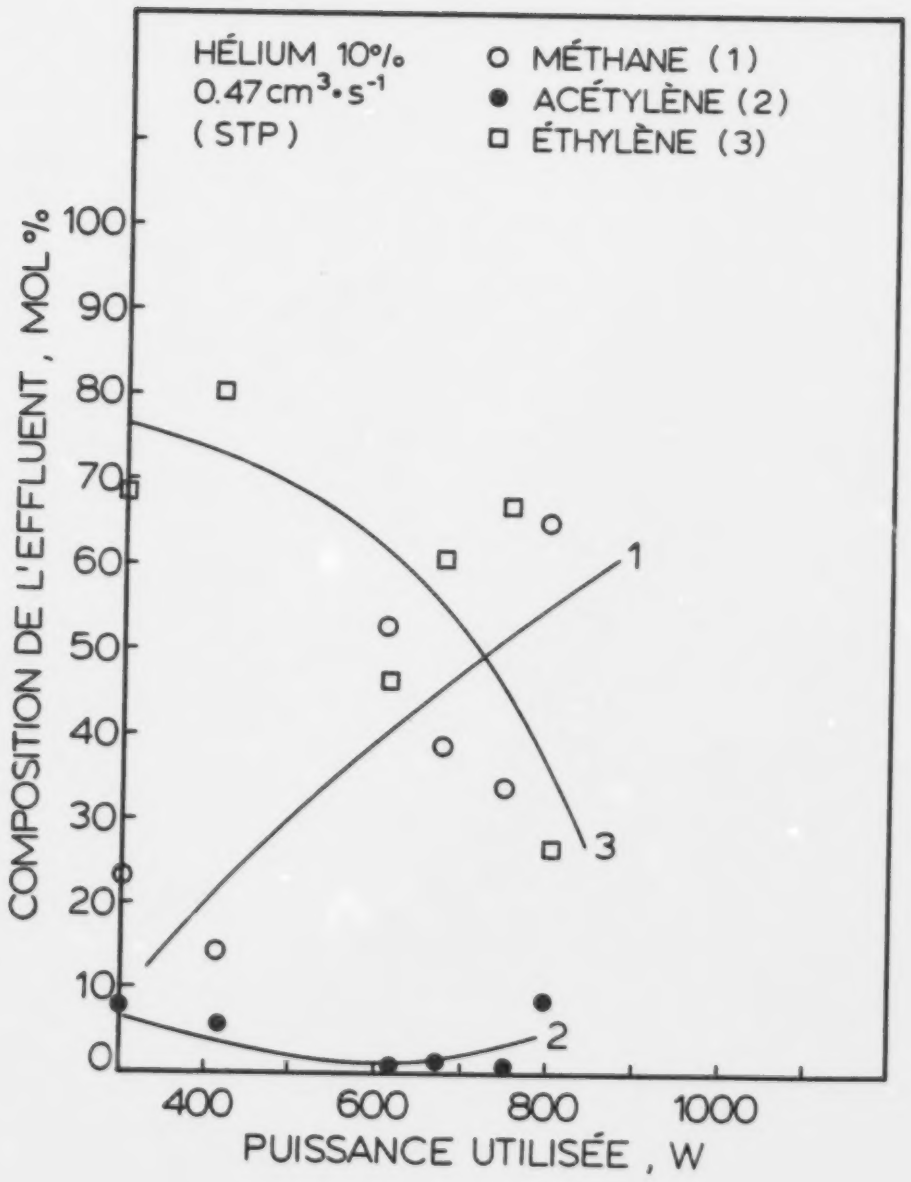

Figure 15A: Hélium. Composition des gaz effluents en fonction de la vitesse d'écoulement dans la cathode et de la puissance utilisée. Température de cathode: 2700 K. Distance interélectrodes: 0.40 cm. Pression: 10 Torr. Débit de gaz: 0.47 $cm^3 \cdot s^{-1}$

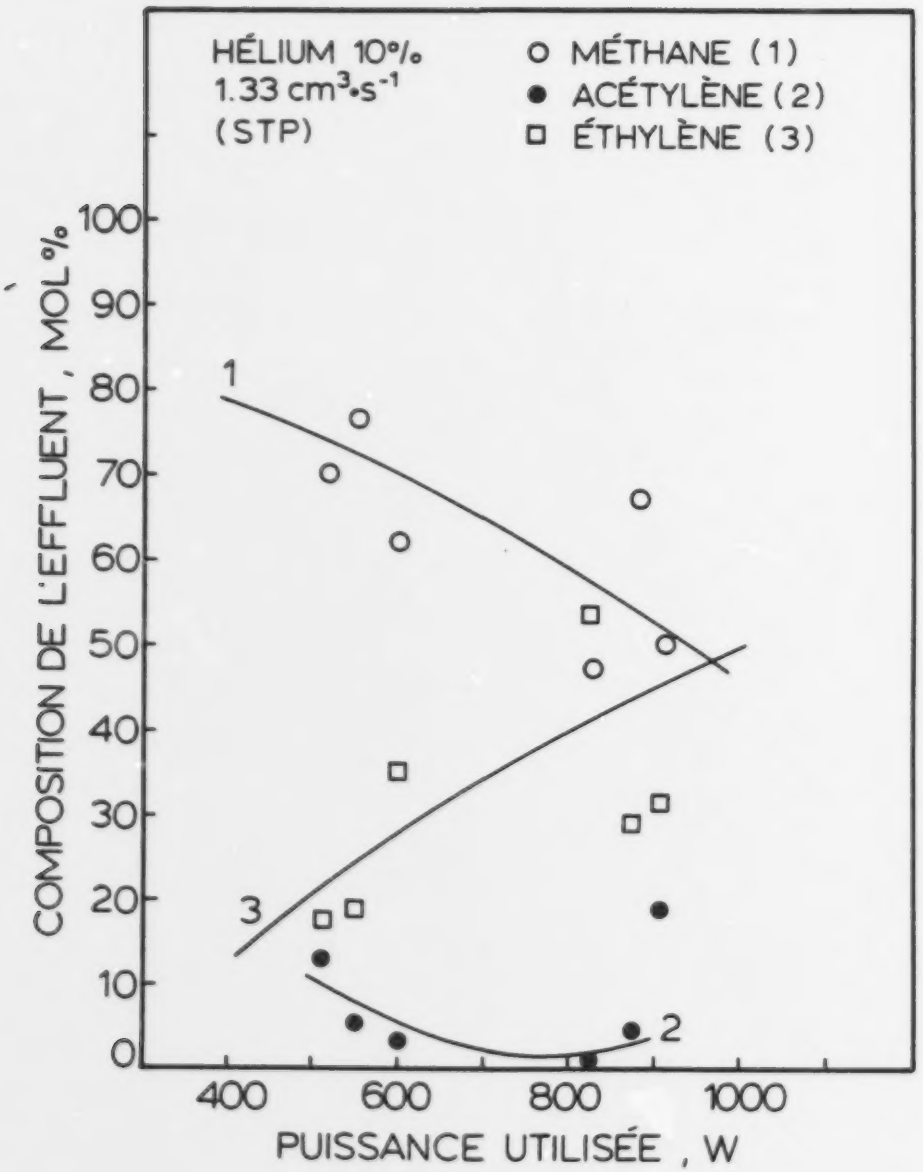

Figure 15B: Hélium. Composition des gaz effluents en fonction de la vitesse d'écoulement dans la cathode et de la puissance utilisée. Température de cathode: 2700 K. Distance interélectrodes: 0.40 cm. Pression: 10 Torr. Débit de gaz: 1.33 $cm^3 \cdot s^{-1}$

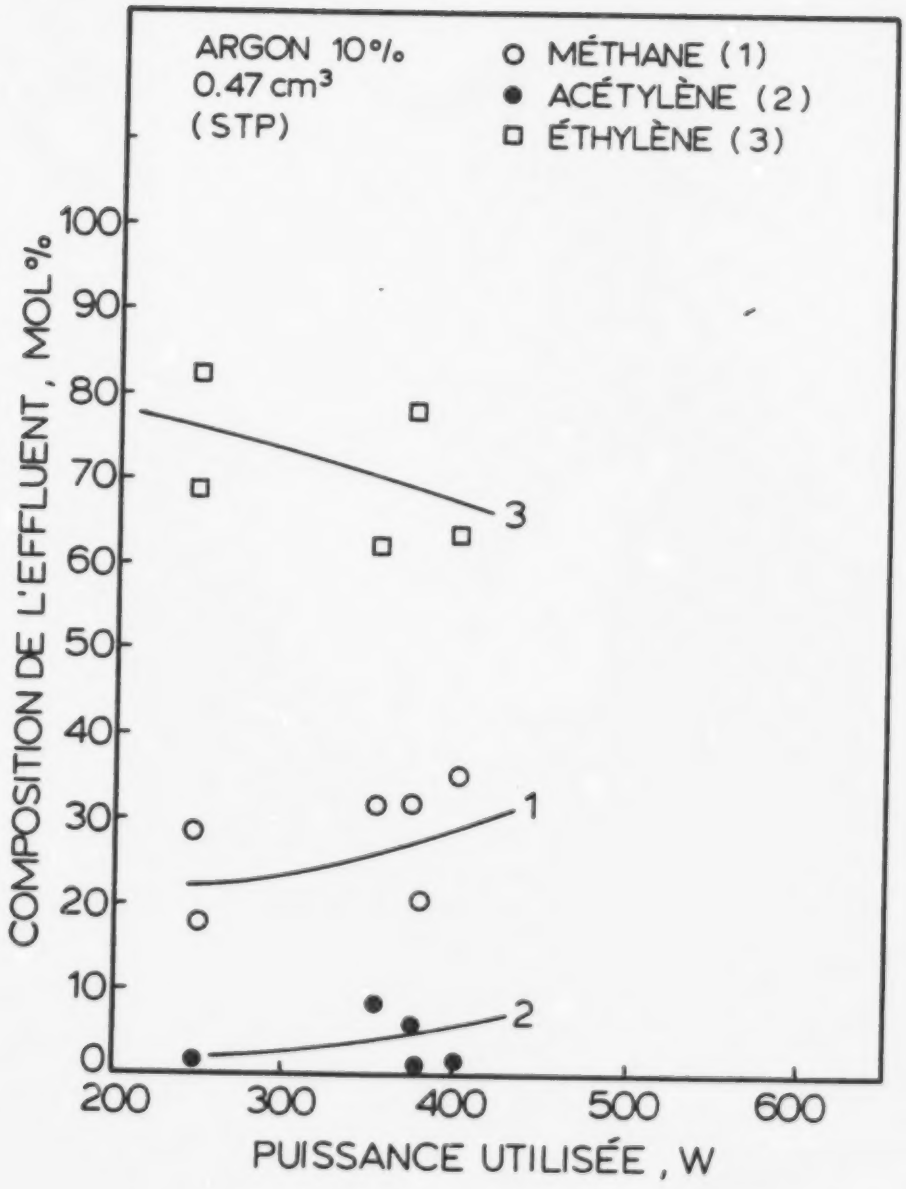

Figure 15C: Argon. Composition des gaz effluents en fonction de la vitesse d'écoulement dans la cathode et de la puissance utilisée. Température de cathode: 2500 K. Distance interélectrodes: 0.40 cm. Pression: 10 Torr. Débit de gaz: 0.47 $cm^3 \cdot s^{-1}$

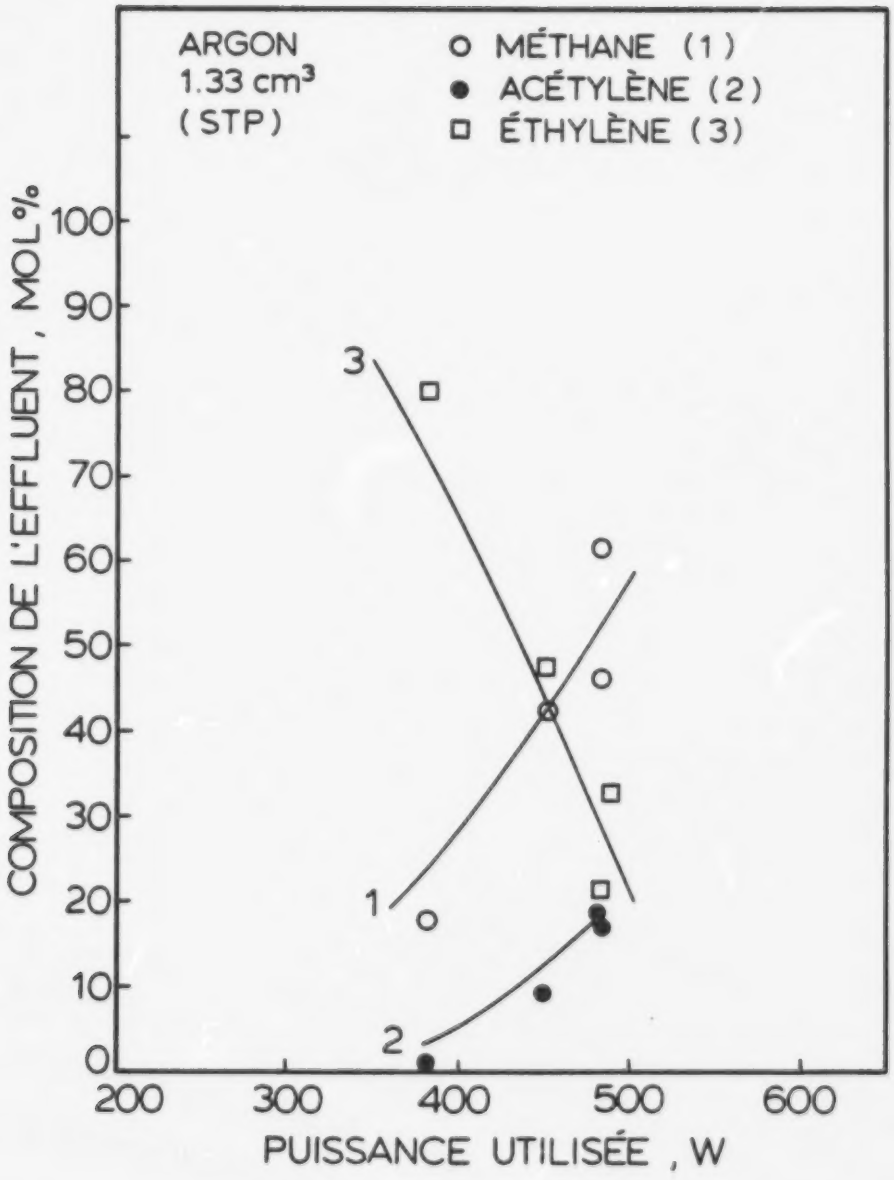

Figure 15D: Argon. Composition des gaz effluents en fonction de la vitesse d'écoulement dans la cathode et de la puissance utilisée. Température de cathode: 2500 K. Distance interélectrodes: 0.40 cm. Pression: 10 Torr. Débit de gaz: 1.33 $cm^3 \cdot s^{-1}$

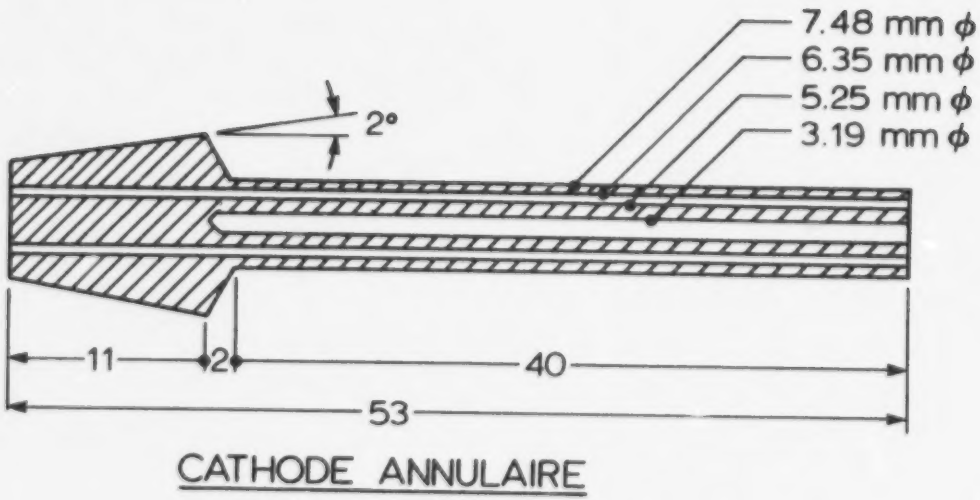

Figure 15: Cathode annulaire en tungstène

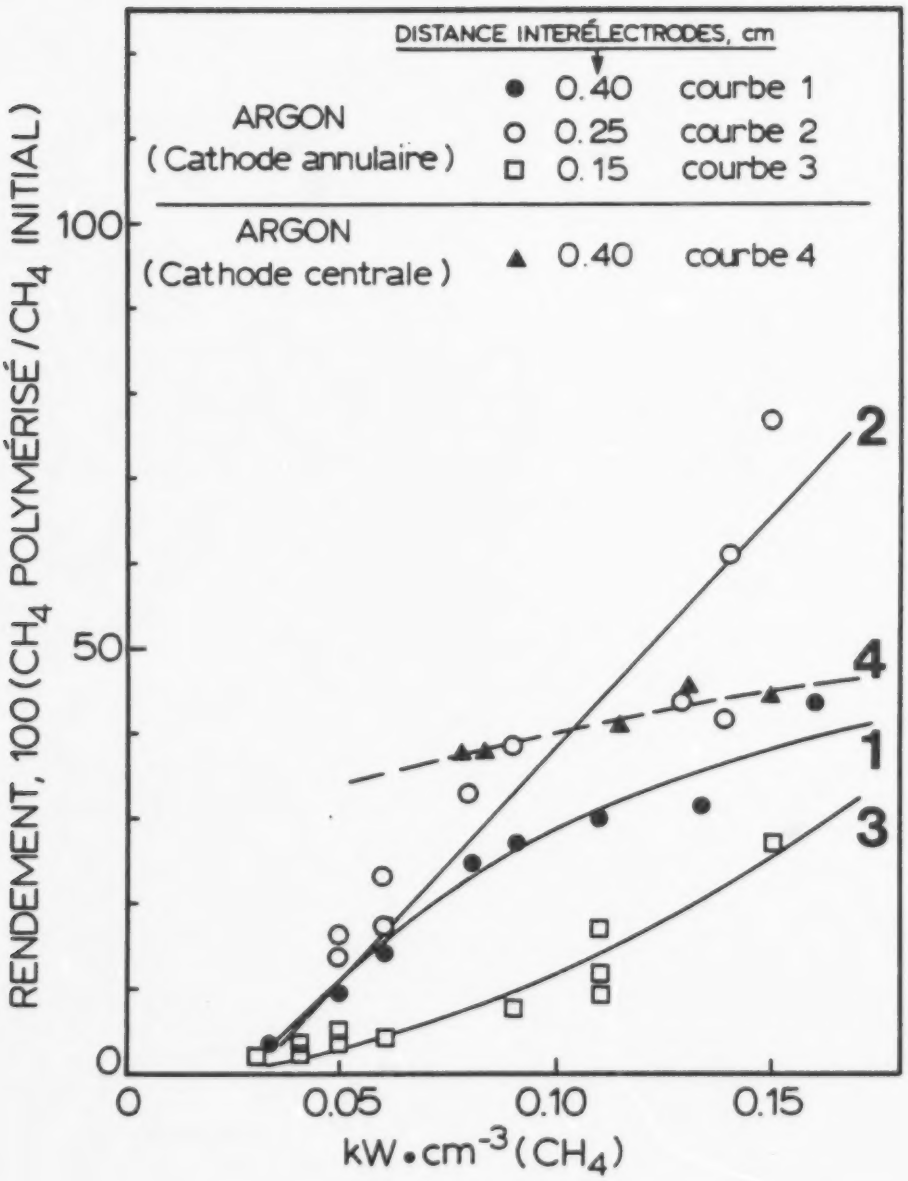

Figure 16: Argon. Cathode annulaire. Rendement en fonction de la puissance injectée par cm^3 de CH_4. Débit: 0.47 $cm^3 \cdot s^{-1}$ (STP) à 10% CH_4 ; 0.52 $cm^3 \cdot s^{-1}$ à 20%; 0.65 $cm^3 \cdot s^{-1}$ à 25% CH_4. Conditions STP. Distances interélectrodes: 0.15, 0.25, 0.40 cm. Température de cathode: 2100 K. Pression: 10 Torr.

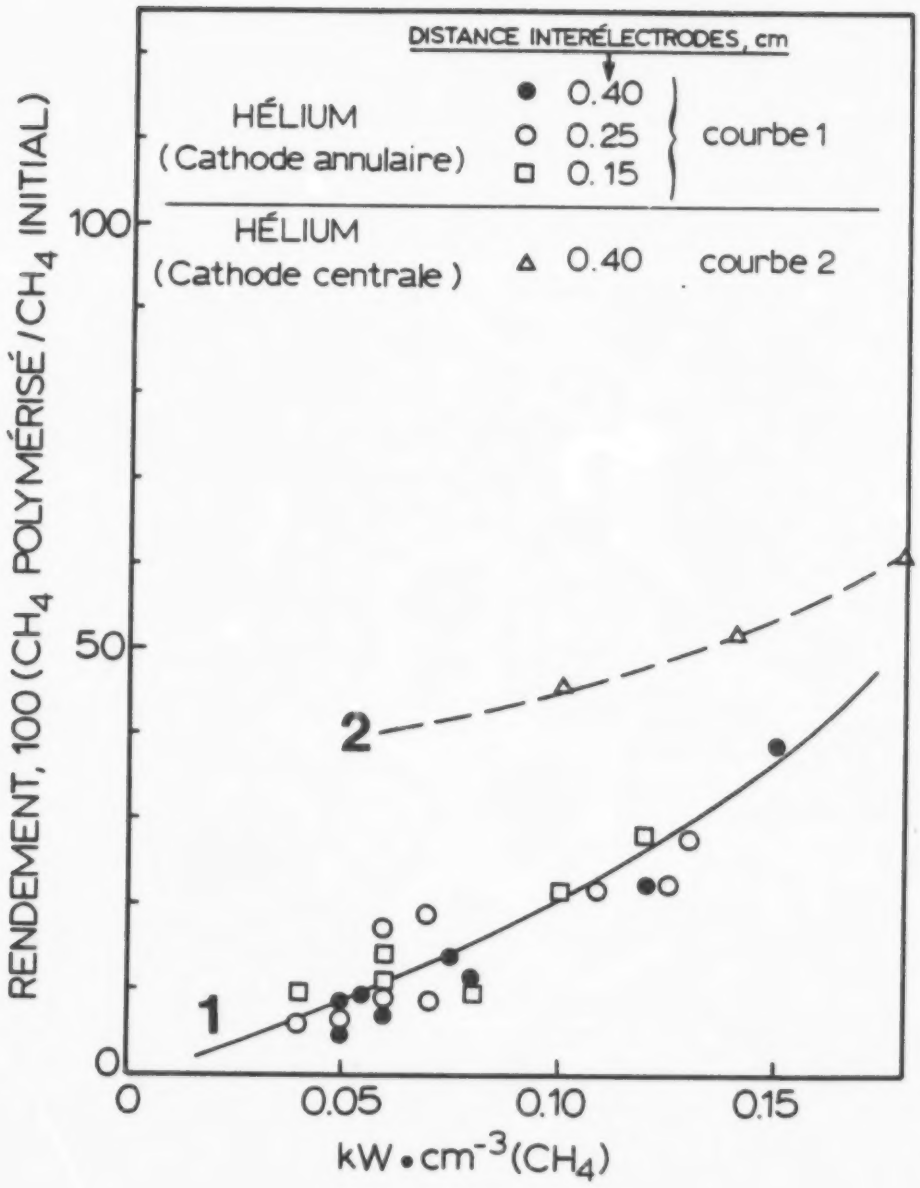

Figure 17: Hélium. Cathode annulaire. Rendement en fonction de la puissance injectée par cm^3 de CH_4. Débit: 0.47 $cm^3 \cdot s^{-1}$ (STP) à 10% CH_4 ; 0.52 $cm^3 \cdot s^{-1}$ à 20% CH_4 ; 0.65 $cm^3 \cdot s^{-1}$ à 25% CH_4. Conditions STP. Distances interélectrodes: 0.15, 0.25, 0.40 cm. Température de cathode: 2100 K. Pression: 10 Torr.

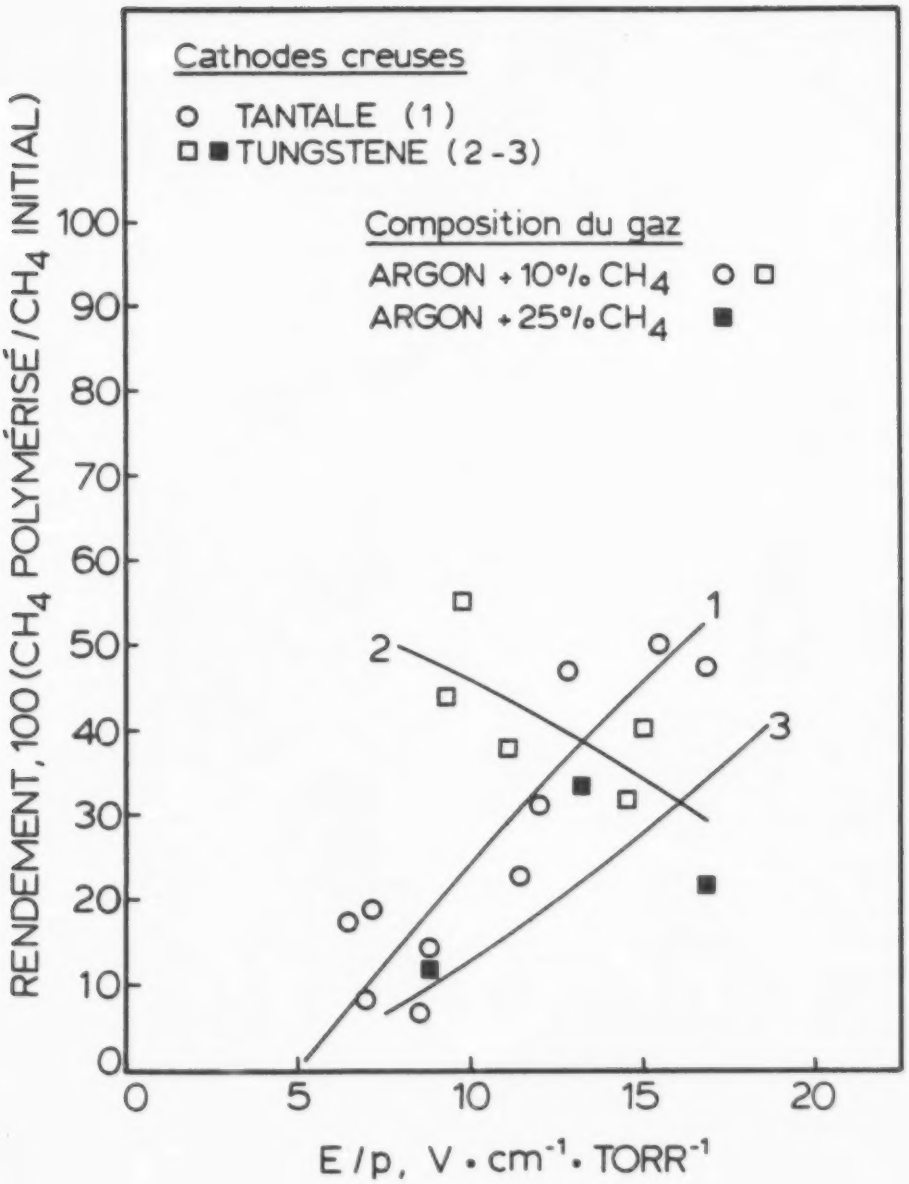

Figure 18: Argon. Cathode creuse en tantale. Rendement en fonction de E/p. Température de cathode: 2500 K. Débit: 0.47 $cm^3 \cdot s^{-1}$ à 10% CH_4; 0.65 $cm^3 \cdot s^{-1}$ à 25% CH_4; Conditions STP. Distances interélectrodes: 0.15, 0.25, 0.40 cm. Pression: 10 Torr.

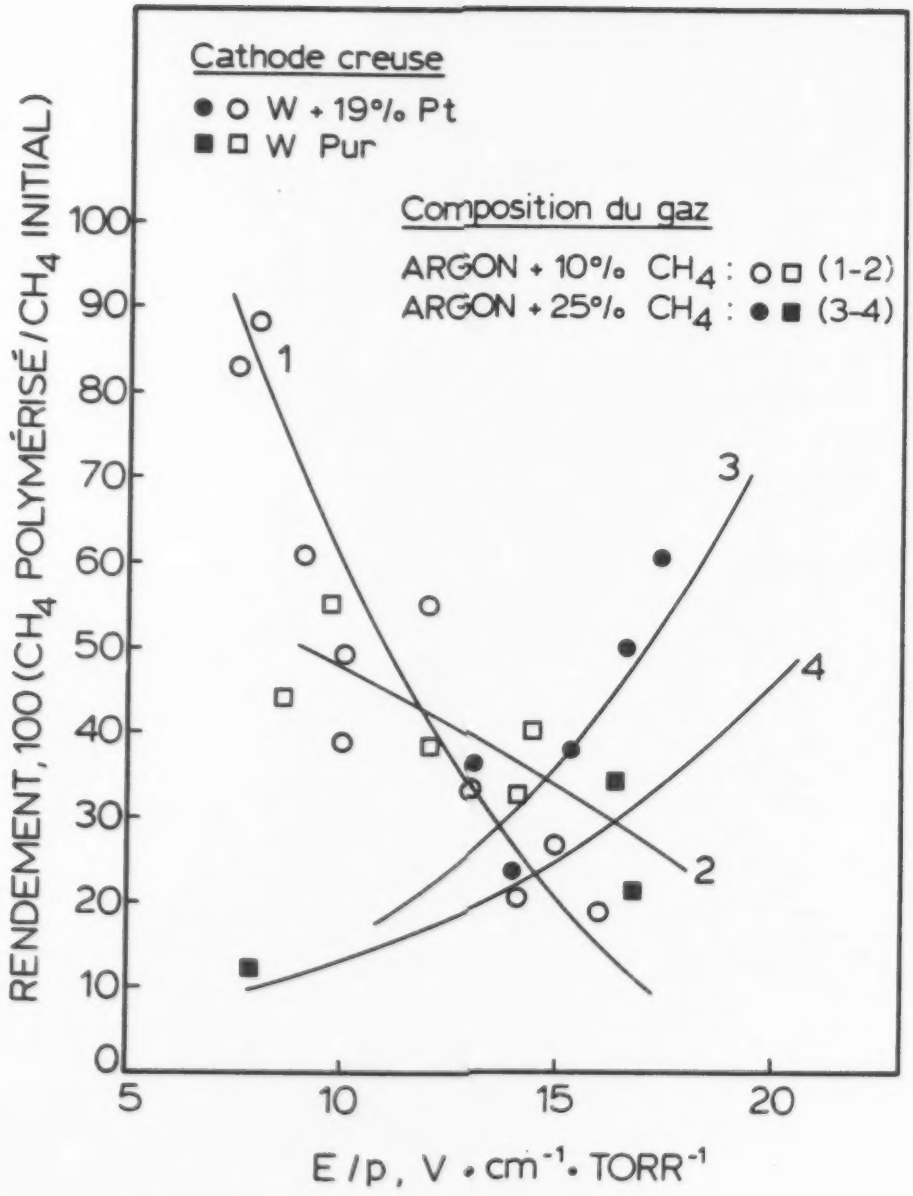

Figure 19: Argon. Cathode creuse en tungstène + platine à 19% platine. Rendement en fonction de E/p. Température de cathode: 2500 K. Débit: 0.47 $cm^3 \cdot s^{-1}$ à 10% CH_4; 0.65 $cm^3 \cdot s^{-1}$ à 25% CH_4; Conditions STP. Distances inter-électrodes: 0.15, 0.25, 0.40 cm. Pression: 10 Torr.

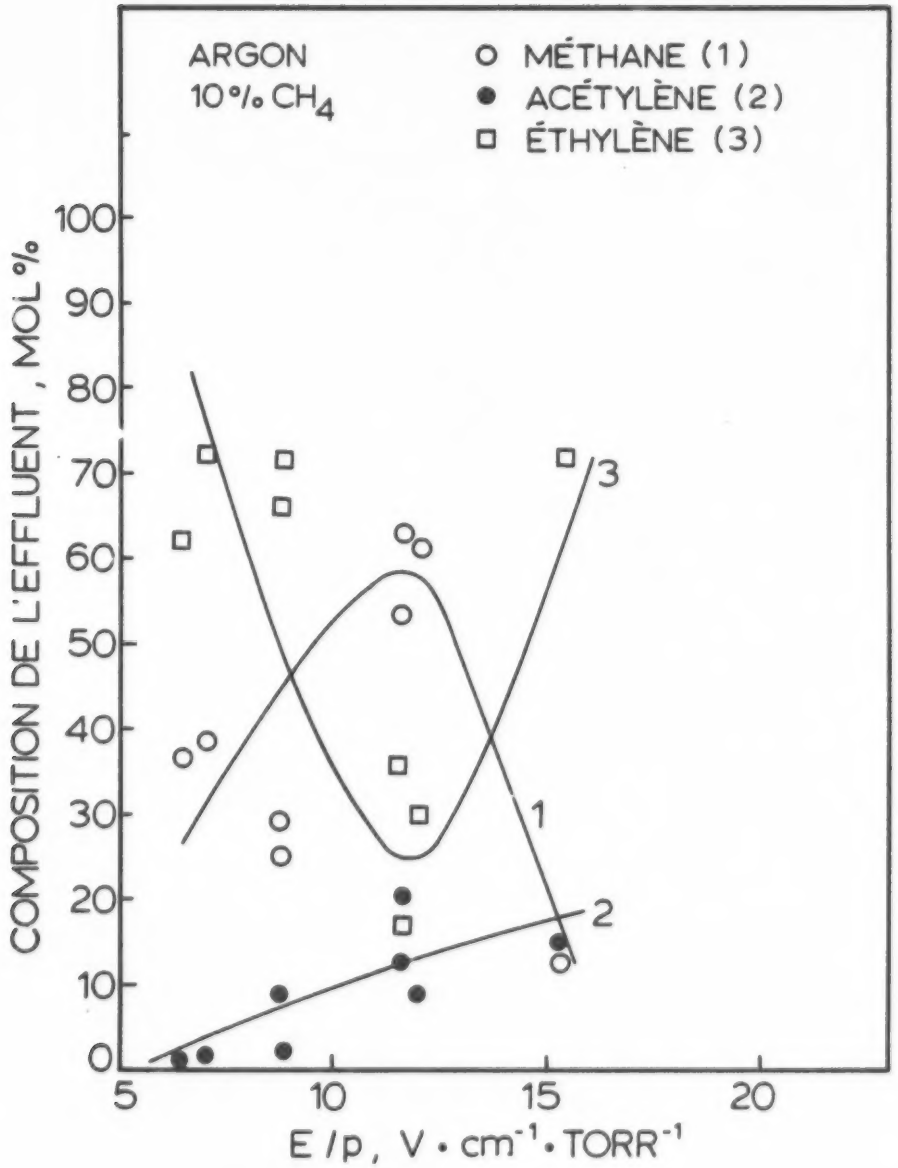

Figure 20: Argon. Cathode de tantale. Composition des gaz effluents en fonction de E/p. Conditions identiques à celles de la figure 18, mais on omet le tungstène.

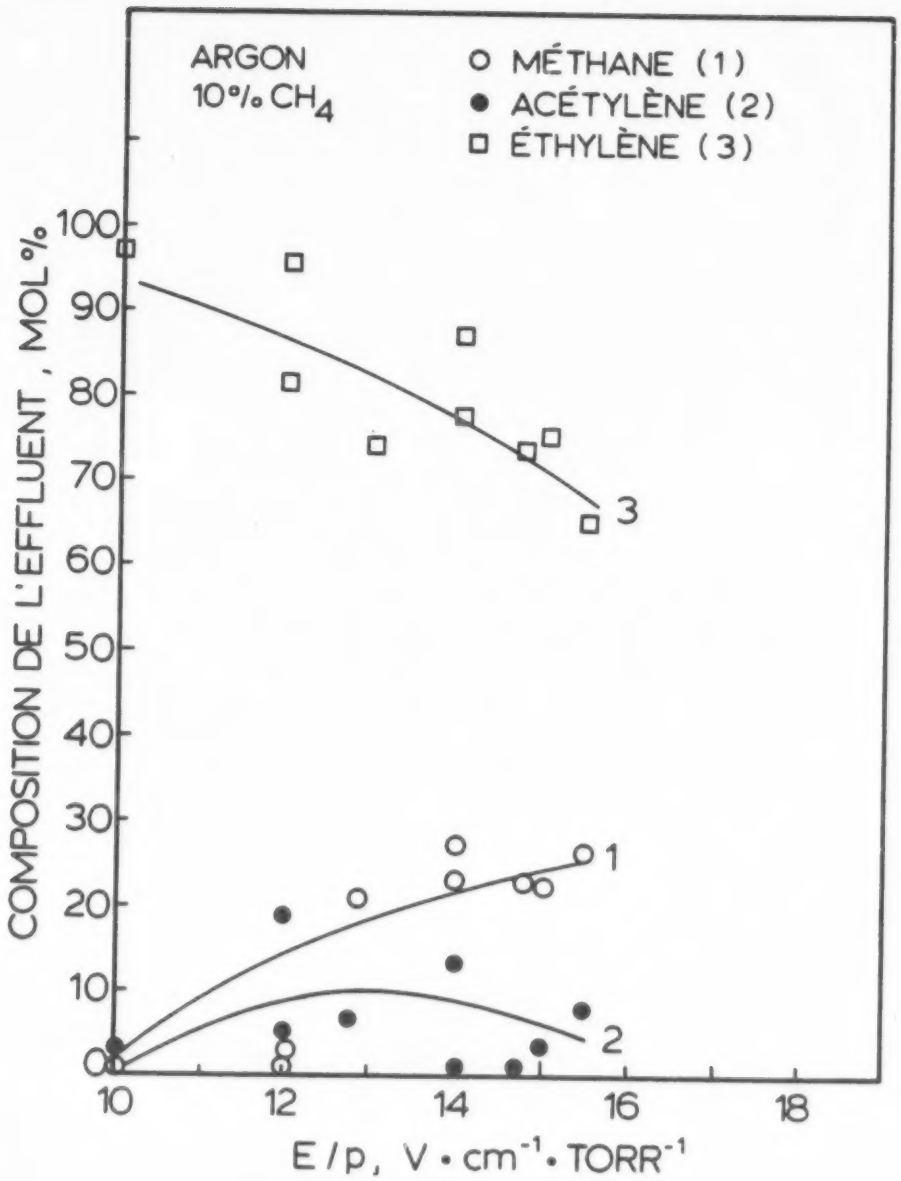

Figure 21: Argon. Cathode en W + Pt à 19%. Composition des gaz effluents en fonction de E/p. Conditions identiques à celles de la figure 19. mais on n'utilise qu'un mélange gazeux à 10% CH_4.

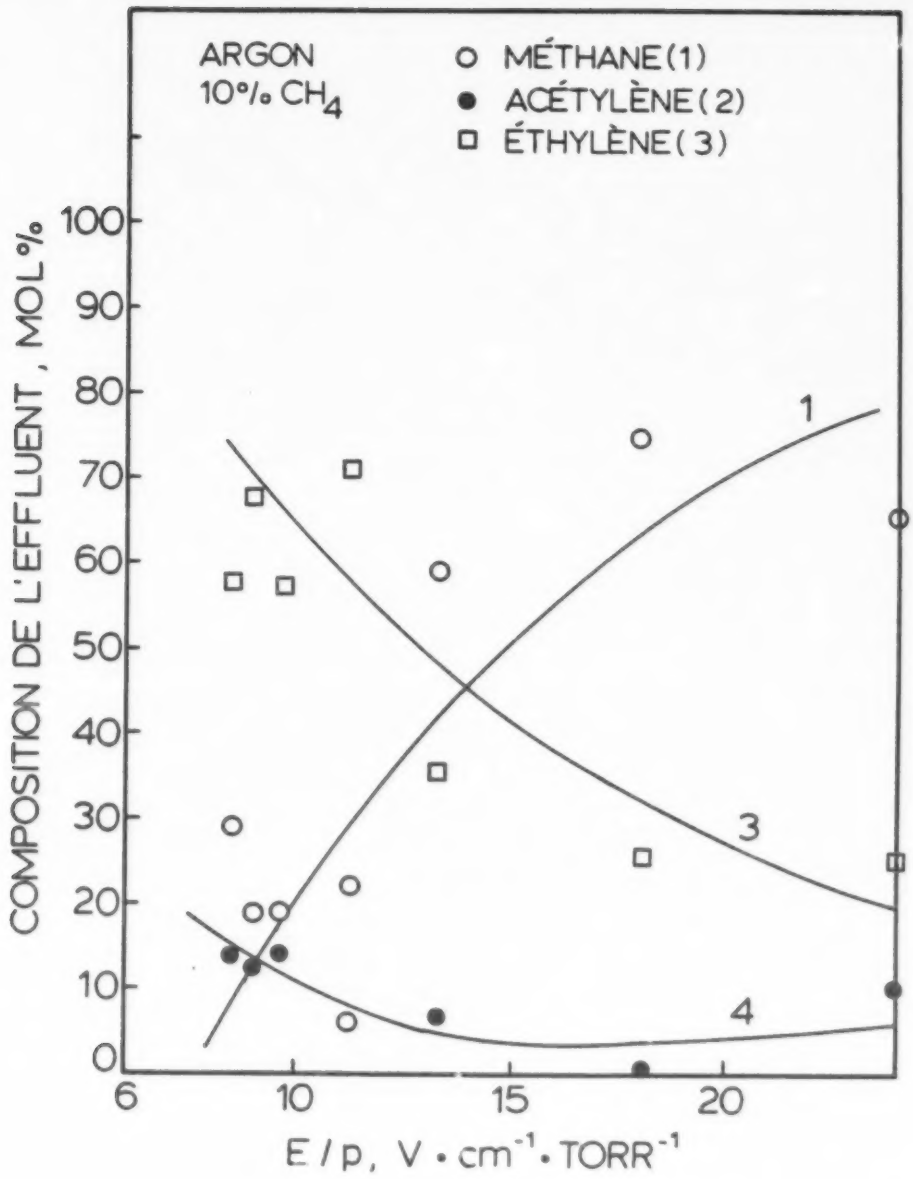

Figure 22: Argon. Cathode annulaire en tungstène. Composition des gaz effluents en fonction de E/p. Conditions identiques à celles de la figure 16, mais on n'utilise qu'un mélange gazeux à 10% CH_4.